



DSL Dresden Material-Innovation GmbH

**Umweltentlastende Kombination
von Schrottrückgewinnung und Gitterproduktion von Batterien.
Erforschung der galvanotechnischen Grundlagen**

Abschlussbericht über die Ergebnisse der Projektphase 2
gefördert unter dem Aktenzeichen 24122-22 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr. Hans Warlimont und Dr. Thomas Hofmann

20. November 2008

Inhalt

1	Verzeichnis der Abbildungen	2
2	Verzeichnis der Tabellen.....	4
3	Verzeichnis von Begriffen und Definitionen.....	6
4	Zusammenfassung.....	8
5	Einleitung	9
6	Anlagentechnik	13
6.1	Abscheidemodule für die Verwendung verschiedener Einsatzstoffe	13
6.2	Konzept für die Technikumsanlage	15
6.3	Elektrolytaufbereitung im Nebenkreislauf	18
7	Versuche zur Steuerung der Elektrolytzusammensetzung.....	20
7.1	Anstieg des Bleigehaltes im Elektrolyten.....	20
7.2	Einsatz eines Lösebehälters für die Bleiabscheidung aus PbSnCa-Schrott.....	23
8	Herstellung von Testgittern für Autobatterien.....	28
8.1	Herstellung von PbCuSn-Proben mit Schrotteinsatz	28
8.2	Gitterproduktion mit Schrotteinsatz	30
9	Auswertung der Herstellung von Testgittern für Autobatterien.....	34
10	Herstellung von Gittern für Industriebatterien	35
10.1	Versuchsserie 1.....	35
10.2	Versuchsserie 2.....	37
10.3	Versuchsserie 3.....	42
10.4	Bearbeitung der Platten, Montage und Prüfung der Batteriemodule	44
11	Auswertung der Herstellung von Gittern für Industriebatterien	46
11.1	Auswertung der Versuchsserie 1.....	46
11.2	Auswertung der Versuchsserie 2.....	51
11.3	Auswertung der Versuchsserie 3.....	51
12	Versuche mit verbesserter Gittervariante für Industriebatterien	52
13	Nachbeschichtung von Concast-Gittern	57
14	Elektrolytisches Recycling von Bleischrott.....	60
14.1	Krätze als Anodenmaterial	60
14.2	Stanzabfall als Anodenmaterial.....	61
14.3	Rohblei aus Aktivmasse als Anodenmaterial	63
14.4	Rohblei aus festen Batterieteilen als Anodenmaterial	65
14.5	Anodische Auflösung von Blei- Messingschrott.....	67

14.6	Auswertung von Schlammanalysen	68
15	Fazit.....	70
16	Literatur	71

1 Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1:	Laboranlage	13
Abb. 2:	Laboranlage mit folgenden Komponenten: a – Zylinderanlage Gittererzeugung, b – Spülung, c – Bandspeicher, d – Mäanderanlage für die Nachbeschichtung (Modul 1), e – Bandspeicher, f – Spülung, g - Trocknung	13
Abb. 3:	Versuchsstand für die Nachbeschichtung mit hoher Stromdichte	14
Abb. 4:	Skizze des Versuchsstandes für die Nachbeschichtung mit hoher Stromdichte, a – Seitenansicht, , b – Vorderansicht in Bandrichtung.....	14
Abb. 5:	Schematische Darstellung der galvanischen Zylinderabscheidung mit nachfolgender Bandbeschichtung, Draufsicht.....	15
Abb. 6:	Schematische Draufsicht eines Prozessmoduls für die gestreckte Bandbeschichtung	16
Abb. 7:	schematischer Aufbau des Absetzbehälters	18
Abb. 8:	Skizze des Versuchsaufbaus zur Untersuchung des Bleianstiegs.....	20
Abb. 9:	Bleioxid an nichtlöslichen Anoden nach der Blei-Kupfer-Abscheidung im Mäandermodul	21
Abb. 10:	Versuchsprinzip	23
Abb. 11:	Skizze des Versuchsaufbaus.....	24
Abb. 12:	Versuchsaufbau, Draufsicht.....	24
Abb. 13:	Edelstahlgestell im Abscheidraum von Modul I der Laboranlage.....	26
Abb. 14:	Aufnahme des geätzten Querschliffs einer Folienprobe	29
Abb. 15:	Aus Fertigungsabfall hergestelltes Gitterband	32
Abb. 16:	(a) polierter Querschliff und (b) geätzter Querschliff eines Steges vom hergestellten Gitterband.....	32
Abb. 17:	Gitter nach dem Korrosionstest.....	33
Abb. 18:	(a) polierter Querschliff und (b) geätzter Querschliff eines Steges vom hergestellten Gitterband nach dem Korrosionstest	33
Abb. 19:	hergestelltes Gitterband DSL 16.....	36

Abb. 20: Einzelgitter mit der Struktur DSL 16.....	36
Abb. 21: Messpunkte zur Schichtdickenermittlung.....	36
Abb. 22: verpackte Einzelgitter.....	37
Abb. 23: DSL-Fertigungsschrott.....	38
Abb. 24: Füllen der Anoden mit DSL-Fertigungsschrott.....	38
Abb. 25: Bandführung vor der Änderung in der Laboranlage.....	39
Abb. 26: Geänderte Bandführung im Nachbeschichtungsmodul.....	39
Abb. 27: gebrochenes Gitterband mit der Struktur DSL 16.....	40
Abb. 28: Geänderte Bandführung (rot) in der Laboranlage.....	40
Abb. 29: Riss in der gehärteten Schicht.....	41
Abb. 30: Bruchstelle im Gitterband DSL 16.....	41
Abb. 31: Bandlauf für die Herstellung von Schicht 2 und Schicht 3.....	43
Abb. 32: verpacktes Gitterband.....	44
Abb. 33: verformte Gitter im Pastierprozess.....	44
Abb. 34: Gitter mit aktiver Masse nach der Prüfung der Pastenhaftung.....	45
Abb. 35: Gitterstapel.....	45
Abb. 36: Draufsicht auf die Lötteinrichtung.....	46
Abb. 37: polierter und geätzter Querschliff eines Steges aus dem Gitter.....	47
Abb. 38: polierter Querschliff eines Steges aus dem Gitter.....	47
Abb. 39: Teilgitter für den Korrosionstest.....	48
Abb. 40: oberes Teilgitter nach dem Korrosionstest.....	49
Abb. 41: Polierter Querschliff eines Steges aus dem Gitter nach dem Korrosionstest.....	49
Abb. 42: geätzter Querschliff des Steges aus Bild Abb. 41.....	50
Abb. 43: Gussgitter im Vergleich zum DSL-Gitter.....	50
Abb. 44: Querschnitt eines Gittersteges.....	53
Abb. 45: Gitter mit dem Design DSL 23.....	53
Abb. 46: Übergang der Stege zum Gitterrahmen, Detail A.....	54
Abb. 47: Rundungen in der Gitterfläche.....	54
Abb. 48: Gitterband mit dem neuen Design DSL 23.....	55
Abb. 49: Darstellung des Wicklungsvorganges bei dem Biegetest um eine Rolle.....	56
Abb. 50: Beispiel eines Stegbruchs im Concast-Ausgangsmaterial für die Nachbeschichtung.....	57
Abb. 51: Concast-Gitter, Ausgangsmaterial für die Nachbeschichtung.....	57

Abb. 52: nachbeschichtetes Concast-Gitter mit umgebogenem Gratrest nach dem Korrosionstest	58
Abb. 53: oberer Rahmen eines nachbeschichteten Concast-Gitters ohne Gratreste nach dem Korrosionstest	58
Abb. 54: Krätze vor dem Einsatz als Anodenmaterial	60
Abb. 55: Krätze nach dem Einsatz als Anodenmaterial	60
Abb. 56: Stanzabfall vor Einsatz als Anodenmaterial	62
Abb. 57: Stanzabfall nach Einsatz als Anodenmaterial	62
Abb. 58: Rohblei vor Einsatz als Anodenmaterial	64
Abb. 59: Rohblei nach Einsatz als Anodenmaterial	64
Abb. 60: Rohblei vor Einsatz als Anodenmaterial	66
Abb. 61: Rohblei nach Einsatz als Anodenmaterial	66
Abb. 62: Polblei als Anodenmaterial	67
Abb. 63: Massenverteilung einiger Elemente in den untersuchten Schlammproben	68

2 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Emissionswerte heutiger pyrometallurgischer Recyclingverfahren [7]	10
Tabelle 2: Energiebilanz für das im Projekt vorgeschlagene Verfahren	11
Tabelle 3: Schichtaufbau des Produkts aus der EFG 1-1	17
Tabelle 4: Eigenschaften der hergestellten Folien	29
Tabelle 5: Zusammensetzung des Verbundmaterials	30
Tabelle 6: Dicke der einzelnen Schichten	30
Tabelle 7: Zusammenfassung der aufgetretenen Schwierigkeiten bei der Gitterproduktion	31
Tabelle 8: Angestrebte Zusammensetzung für die Versuchsserie 1	35
Tabelle 9: Schichtdicken, μm (Versuchsserie 1)	35
Tabelle 10: Zusammensetzung gemäß Analyse	36
Tabelle 11: Gemessene Schichtdickenwerte, μm (Versuchsserie 1)	37
Tabelle 12: gewünschte Zusammensetzung	37
Tabelle 13: geplante Schichtdicken, μm	38
Tabelle 14: Schrottzusammensetzung	38
Tabelle 15: Zusammensetzung gemäß Analyse	41
Tabelle 16: gemessene Schichtdicken, μm	42

Tabelle 17: gewünschte Zusammensetzung	42
Tabelle 18: geplante Schichtdicken, μm	42
Tabelle 19: Zusammensetzung gemäß Analyse	43
Tabelle 20: Gemessene Schichtdicken, μm	43
Tabelle 21: Testbedingungen für den Korrosionstest.....	48
Tabelle 22: Ergebnisse vom Korrosionstest des unteren Teils eines Gitters	48
Tabelle 23: Ergebnisse vom Korrosionstest des oberen Teils eines Gitters.....	48
Tabelle 24: Gegenüberstellung der Raffinationswirkung für Krätze als Anodenmaterial.....	61
Tabelle 25: Gegenüberstellung der Analyseergebnisse für Stanzabfall als Anodenmaterial	62
Tabelle 26: Analysenwerte für Rohblei aus Aktivmasse als Anodenmaterial	65
Tabelle 27: Gegenüberstellung der Analysenwerte.....	67
Tabelle 28: Masseanteil in % der Bestandteile von Schlammproben aus den Löseversuchen mit unterschiedlichem Anodenmaterial	69

3 Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

aktive Masse, Aktivmasse:	Gemisch aus Bleidioxid, Bleisulfat für die positive Elektrode und Gemisch aus Blei und Bleisulfat für die negative Elektrode der Blei-Schwefelsäure-Batterie,
Fahne:	Kontakt am Gitter zur Stromableitung in der Batterie,
Härtungsschicht:	Galvanisch erzeugte PbCu- oder PbCuSn-Legierung, in der durch Ausscheidung von dispersen Kupfer- oder Bronzeteilchen die Bleimatrix gehärtet wird,
korrosionsbeständige Schicht:	äußere Schicht des DSL-Verbundmaterials für Batteriegitter, gekennzeichnet durch Lamellen mit unterschiedlichem Zinngehalt und senkrecht zur Oberfläche gerichtetem Gefüge,
Lösebehälter:	Prozessbehälter, in dem stromlos Blei in den Elektrolyten gelöst wird, z.B. durch die Redoxreaktion $2\text{Fe}^{3+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$,
Modul 1:	Mäandermodul der Laboranlage bei DSL zur Nachbeschichtung und Erzeugung einer korrosionsbeständigen Schicht,
MSA:	Methansulfonsäure,
Pastierung:	Verarbeitungsvorgang, in dem Bleigitter mit der aktiven Masse gefüllt werden,
Platten:	Gitter mit aktiver Masse,

Redoxsystem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$: Redoxreaktion: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$ zur Auflösung von Blei, Rückgewinnung von Fe^{3+} als Anodenreaktion: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}$,

Versuchsstand: Prozessbehälter zur Nachbeschichtung von Gitterbändern mit 2 Beschichtungsstrecken, Teil der Laboranlage bei DSL,

Zylinderanlage: Modul der Laboranlage bei DSL zur kontinuierlichen Erzeugung eines Gitterbandes auf einem strukturierten Zylinder.

4 Zusammenfassung

In dieser Projektphase wurden die erforderlichen Maßnahmen systematisch untersucht, um das CO₂-emissionsfreie Recycling von Schrott und Paste gebrauchter Batterien von den bisherigen Laboruntersuchungen in die technische Realisierung zu überführen. Insbesondere war quantitativ festzustellen, welche Verfahrensparameter zu metallischen Niederschlägen führen, die mit dem DSL-Verfahren zu neuen Schichtverbund-Batteriegittern verarbeitet werden können. Hierzu dienten folgende Arbeiten im Einzelnen:

- Für die Untersuchung der Bleiabscheidung mit hoher Geschwindigkeit wurde ein Strömungsmodul aufgebaut. Das Modul dient der Nachbeschichtung von Bleigittern mit hoher Stromdichte. Zur Abtrennung von Verunreinigungen aus dem Elektrolyten bei Einsatz von Schrott zur Gitterherstellung wurde ein Absetzmodul aufgebaut und an das Strömungsmodul angeschlossen. Die Module wurden im Betrieb erprobt.
- Es wurden Versuche zur Steuerung der Elektrolytzusammensetzung in den eingesetzten Elektrolyten zur Bleiabscheidung durchgeführt. Die Kombination von nichtlöslichen Anoden mit dem Redoxsystem Fe²⁺/ Fe³⁺ und einem Lösebehälter wurde untersucht. Ergebnisse aus Becherglasversuchen wurden im Mäandermodul der bestehenden Laboranlage geprüft.
- Die Versuchsreihen zum elektrolytischen Recycling von Schrott mit der in der Projektphase 1 aufgebauten Versuchseinrichtung wurden an weiteren Schrottarten und Einsatzstoffen fortgeführt.
- Es erfolgte die Herstellung von Gitterbändern mit Einsatz von Schrott in der umgebauten Laboranlage. Die Gittermuster wurden hinsichtlich ihrer Korrosionseigenschaften geprüft.

Es kann festgestellt werden, dass das Recycling der untersuchten Schrottarten im verwendeten System technisch möglich ist. Bei geeignetem Schichtaufbau der DSL-Gitter führt der Einsatz der untersuchten Schrottarten zu metallischen Niederschlägen, deren Reinheit den Anforderungen für neue Batteriegitter genügt.

Die Versuche zur Herstellung von Testgittern zeigten Nachteile der bestehenden Laboranlage. Das Verbundmaterial als Kombination aus gehärteter Zwischenschicht und korrosionsbeständiger Außenschicht kann nicht mit den erwarteten Eigenschaften in der bestehenden Laboranlage hergestellt werden. Die Erzeugung der Lamellenstruktur in der Gitteraußenschicht ist Voraussetzung für die Korrosionsbeständigkeit. Die benötigte

Korrosionsbeständigkeit konnte bisher mit dem Mäandermodul der Laboranlage erzielt werden. Für die Erzeugung einer hohen Gitterfestigkeit ist der verwendete Mäanderaufbau mit den vorhandenen Biegeradien ungeeignet. Mit dem Aufbau einer geraden Nachbeschichtungsstrecke, bestehend aus mehreren hintereinander angeordneten Beschichtungsbädern, können die genannten Nachteile ausgeräumt werden. Eine entsprechende Kombination aus Zylinderanlage und geraden Nachbeschichtungsbädern ist als Konzept für den Aufbau der Technikumsanlage für die Projektphase 3 vorgesehen.

5 Einleitung

Verbrauchte Bleibatterien werden heute in den Industrieländern zwar zu über 90% gesammelt und dem Recycling zugeführt; die Rückgewinnung umfasst sowohl die metallhaltigen Bestandteile Blei und die aktive Masse als auch die Kästen aus Polypropylen (PP); das Recycling des Bleis und der bleireichen aktiven Masse durch Sekundärbleigewinnung und Raffination erfolgt heute aber weit überwiegend mit thermischen (pyrometallurgischen) Hüttenverfahren. Sie sind deswegen mit erheblichem Energieaufwand und außerdem mit erheblichen Emissionen von CO₂ und anderen Gasen, von metallhaltigen Stäuben, von organischen Stoffen sowie dem Anfall von Schlacken verbunden. Der Energieverbrauch und die Emissionen und Abfälle bisheriger Recycling-Verfahren können mit der Umsetzung der Ergebnisse dieses Vorhabens erheblich reduziert werden.

Tabelle 1 zeigt Emissionswerte heutiger pyrometallurgischer Recyclingverfahren und sagt aus, dass eine Bilanzierung heutiger Emissionen bei pyrometallurgischem Recycling gegenüber deren vollständiger Vermeidung einen sehr erheblichen Beitrag zur Reinhaltung der Luft und damit zum Klimaschutz sowie zum terrestrischen Umweltschutz durch Abfallvermeidung ergibt. Die gezeigten Emissionswerte können mit Erreichen des Projektziels dieses Vorhabens durch das entwickelte Verfahren vollständig vermieden werden.

Tabelle 1: Emissionswerte heutiger pyrometallurgischer Recyclingverfahren [7]

	Typischer Wert bzw. Wertebereich	Einheit	Emissionsminderung bei Anwendung des Projektziels auf 10 % der Erzeugung von Autobatterien in Europa, pro Jahr
CO ₂ ¹⁾	300	kg/t	5400 t
Spezifische Abgasmenge ^{1)*}	7000 – 9600	m ³ /t	126.000.000 – 170.000.000 m ³
SO _x angegeben als SO ₂	20 – 800	mg/m ³	2,5 – 140 t
NO _x angegeben als NO ₂	10 - 50	mg/m ³	0,1 – 8,6 t
CO	20 - 350	mg/m ³	2,5 – 60 t
Gesamtstaubkonzentration	1 – 10	mg/m ³	Bei heutigen pyrometallurgischen Recyclinganlagen werden die Stäube, gasförmigen Chlorverbindungen und organischen Stoffe mit Staubfiltern und Gasreinigungsanlagen und Abscheidern unter die zulässigen Grenzwerte vermindert
Blei	0,2 – 1	mg/m ³	
Kadmium	0,001 – 0,01	mg/m ³	
Antimon	0,001 – 0,01	mg/m ³	
Arsen	0,002 – 0,02	mg/m ³	
Gasförmige anorganische Chlorverbindungen angegeben als HCl	5 – 20	mg/m ³	
Organische Stoffe angegeben als Kohlenstoff	10 – 30	mg/m ³	

¹⁾ bezogen auf 1 t erzeugtes Blei

Für Blei und Bleilegierungen sind zwar auch elektrochemische (hydrometallurgische) Recycling- und Raffinationsverfahren bekannt, bei denen die genannten Emissionen nicht auftreten. Sie werden aber bisher beim Recycling kaum angewendet. Ein elektrochemisches Verfahren bildet dagegen in einer neuartigen Form den wesentlichen Kern des vorliegenden Vorhabens.

Das Vorhaben beruht auf der Grundidee, die Rückgewinnung von Schrott und aktiver Masse aus Altbatterien in einem einzigen Prozess mit der Herstellung von Gittern für Bleibatterien zu verbinden. Die Gitterherstellung beruht auf einem bereits entwickelten neuartigen galvanischen Verfahren von DSL Dresden.

Die umweltentlastenden Ziele sind: mit dieser Verfahrenskombination die umweltbelastenden Emissionen, insbesondere Bleidampf und CO₂, und den größten Teil der Abfälle konventioneller thermischer Blei-Recyclingverfahren zu vermeiden, den Energieaufwand für Blei-Recycling und Gitterherstellung erheblich zu reduzieren, um damit die Öko-Effizienz des gesamten Kreislaufs des Metalls Blei und des für Kraftfahrzeug- und Industrie-Batterien unentbehrlichen Bauteils Batteriegitter erheblich zu erhöhen.

In [9] wird eine Bilanzierung der Umweltentlastung im Vergleich zwischen 1. der Gitterherstellung nach dem Stand der Technik, 2. der Gitterherstellung nach der DSL-Technologie unter Einsatz von Reinblei und 3. der Gitterherstellung nach der DSL-Technologie mit zwei unterschiedlichen, nicht raffinierten Einsatzstoffen zum kombinierten Recycling gegeben.

Der gesamte Energieaufwand für pyrometallurgisches Recycling mit Raffination einschließlich der Energieaufnahme der Nebenanlagen beträgt etwa 4 kWh/kg bezogen auf das zurückgewonnene Blei. Die Gitterherstellung nach dem DSL-Verfahren erfordert etwa 3,6 kWh/kg bezogen auf fertige Batteriegitter. Es wird abgeschätzt, dass die Verfahrenserweiterung mit dem Recyclingverfahren einen um etwa 10% höheren Energieaufwand erfordert, also insgesamt etwa 4 kWh/kg. Die sich damit ergebende Energiebilanz ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Energiebilanz für das im Projekt vorgeschlagene Verfahren

		Energieaufwand, kWh/kg
1	Rohstoff: Sekundärblei	4
2	Gitterherstellung: DSL-Verfahren	3,6
3	Gitterherstellung aus Sekundärblei mit dem DSL-Verfahren (1 + 2)	7,6
4	<i>Gitterherstellung kombiniert mit Recycling nach dem im Projekt vorgeschlagenen Verfahren</i>	4
5	Energie-Einsparung (3 – 4)	3,6 (47%)

Für 10% aller jährlich in Europa produzierten Kraftfahrzeugbatterien, d.h. 6 von etwa 60 Millionen Stück und dem mittleren Gewicht von 3 kg Gitter pro Batterie kann für die Umweltentlastung eine Bleimasse der erzeugten Gitter von insgesamt 18 000 t zugrunde gelegt werden. Daraus ergibt sich bei Anwendung des DSL-Verfahrens auf nur 10% der heute in Europa erzeugten Autobatterien eine Energieeinsparung von 65 GWh pro Jahr. [9]

Das Recycling mit dem neuen kombinierten Verfahren soll sowohl auf Schrott aus Altbatterien als auch auf Fertigungsschrott angewendet werden.

Der technische Lösungsansatz besteht darin, dass Bleischrott und gebrauchte aktive Masse aus Altbatterien, anstelle hochreiner Batterielegierungen und Aktivmasse als Rohstoffe für die Herstellung der Batteriegitter eingesetzt werden sollen. Dies ist möglich, weil der elektrochemische Prozess, mit dem die Gitter nach dem Verfahren des Antragstellers hergestellt werden, gleichzeitig als Metallreinigungselektrolyse wirkt. Das bedeutet, dass auf diesem Weg aus Schrott und Masse von Altbatterien die Gitter für neue

Batterien in einem einzigen Prozess direkt hergestellt werden können. Dabei werden die Verunreinigungen im Elektrolyten gelöst oder sie sinken als chemische Verbindungen zu Boden. Damit ist ihre chemische oder mechanische Abtrennung möglich. Soweit geringe Verunreinigungsgehalte in die Niederschläge übergehen, können sie durch den Schichtverbundaufbau der DSL-Gitter unschädlich gemacht werden. Die Anlage setzt als geschlossenes System keine umweltbelastenden Emissionen, insbesondere kein CO₂, frei. Die Arbeitstemperatur der eingesetzten Elektrolyte beträgt maximal 50°C. Verdunstetes Wasser aus den Elektrolytbädern wird mittels Spülwasser aus der Reinigung der erzeugten Gitterbänder ergänzt. Die vom Gitterband aus den Beschichtungsbädern in die Spülbäder verschleppten Elektrolytbestandteile werden zurückgewonnen, so dass im Elektrolytkreislauf kein Abwasser entsteht.

In diesem Projekt kooperiert DSL Dresden mit den Batterieherstellern Deutsche Exide GmbH, Akkumulatorenfabrik Moll & Co. KG, Banner GmbH und Oerlikon Stationärbatterien AG. Die Firma Atotech Deutschland GmbH trägt durch Beratung, Beistellung von Chemikalien und Badanalytik zum Vorhaben bei.

In Zusammenarbeit mit der Firma OTB Oberflächentechnik Berlin wurde die Erweiterung der anlagentechnischen Ausrüstung konstruiert und hergestellt.

Die Projektpartner haben zu diesem Projekt durch Mitwirkung an der realitätsnahen Formulierung der Projektziele (z.B. zu erreichenden Konzentrations-Grenzwerte verschiedener Verunreinigungen im Produkt, zu erreichende Produkteigenschaften) beigetragen. Die kooperierenden Batteriehersteller liefern die unterschiedlichen Ausgangsmaterialien und Produktionsabfälle, führen Materialanalysen durch und überliefern leihweise Geräte und Ausrüstung zur Durchführung von Messungen bei DSL Dresden.

6 Anlagentechnik

6.1 Abscheidemodule für die Verwendung verschiedener Einsatzstoffe

Für die Gitterherstellung und Versuche unter realitätsnahen Bedingungen wurden systematische Versuche in einer bereits vorhandenen Labor-Versuchsanlage durchgeführt. Abb. 1 zeigt ein Bild der Laboranlage. Abb. 2 ist eine Skizze der Komponenten der bestehenden Anlage.



Abb. 1: Laboranlage

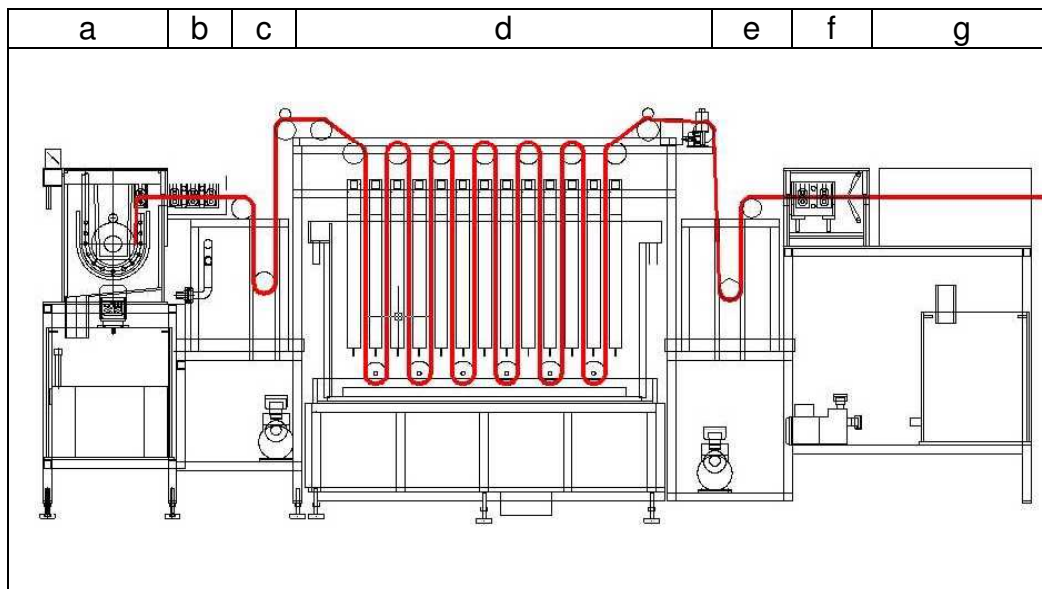


Abb. 2: Laboranlage mit folgenden Komponenten: a – Zylinderanlage Gittererzeugung, b – Spülung, c – Bandspeicher, d – Mäanderanlage für die Nachbeschichtung (Modul 1), e – Bandspeicher, f – Spülung, g - Trocknung

Für die Erzeugung eines Mehrschichtverbundes wurde nach einem Anlagendurchlauf das erhaltene Gitter wiederholt durch Teile dieser Anlage durchgeleitet. Das Elektrolytvolumen der Anlage beträgt ca. 1 m³.

Für die Erprobung der Bandabscheidung mit intensiver Elektrolytströmung wurde ein zusätzliches Nachbeschichtungsmodul aufgebaut (Abb. 3). Abb. 4 zeigt die Prinzipskizze dieses Versuchsstandes.

Teile der Versuchsanlage wurden den jeweiligen Versuchsbedingungen angepasst und umgebaut. Eine nähere Beschreibung der Nutzung der Anlagentechnik erfolgt in den Kapiteln 8 und 10: Herstellung von Testgittern.



Abb. 3: Versuchsstand für die Nachbeschichtung mit hoher Stromdichte

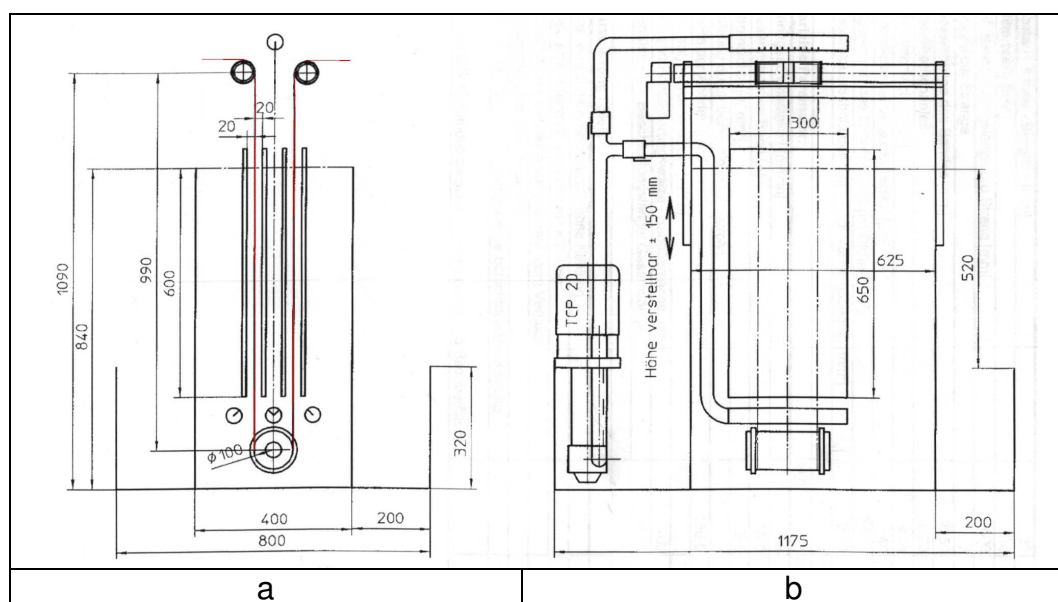


Abb. 4: Skizze des Versuchsstandes für die Nachbeschichtung mit hoher Stromdichte, a – Seitenansicht, b – Vorderansicht in Bandrichtung

6.2 Konzept für die Technikumsanlage

Für die Auslegung der Technikumsanlage, die zu Versuchen und als Demonstrator dienen soll, wurden Grundüberlegungen zur Auslegung einer Produktionsanlage bei der Fa. Oerlikon und die aus dem vorliegenden Projekt gewonnenen Erfahrungen verwendet. Die Technikumsanlage wird mit EFG1-1 bezeichnet. Für die Dimensionierung der EFG1-1 werden Gitterparameter der Gussgitter für den Batterietyp 6CP200 der Fa. Oerlikon, verwendet.

Das Anlagenkonzept besteht aus 2 Modularten: Zylinderabscheidung und gestreckte Bandbeschichtung. Das in der Zylinderabscheidung hergestellte Kernband wird in der gestreckten Bandbeschichtung verstärkt und bis auf die Enddicke nachbeschichtet.

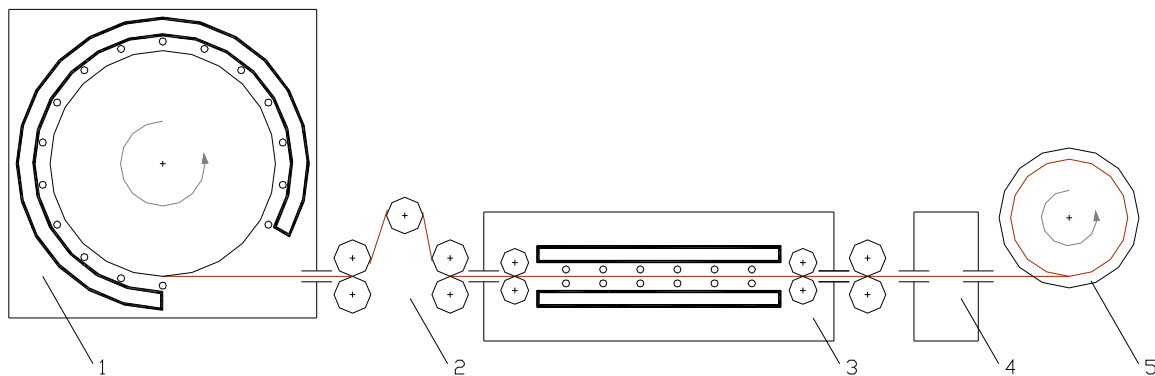


Abb. 5: Schematische Darstellung der galvanischen Zylinderabscheidung mit nachfolgender Bandbeschichtung, Draufsicht

Bestandteile der Anlage in Abb. 5:

- 1 Zylinderanlage für die Kerngittererzeugung,
- 2 Bandspeicher,
- 3 gestreckte Nachbeschichtung,
- 4 Spüle und Trocknung,
- 5 Aufwicklung des Gitterbandes.

Im Interesse der Prozesssicherheit wird folgende Anlagenkonfiguration vorgeschlagen: Die Erzeugung des Gitterbandes erfolgt mit einer Breite von 2 parallelen Gittern (in der heutigen Praxis übliches Doppelgitterband) auf einem Zylinder. Die Doppelgitterbänder werden parallel erzeugt und nachbeschichtet. Für die Weiterverarbeitung erhält man eine Spule mit Doppelgittern.

Für die Zylinderanlage der EFG 1-1 wird ein Prozessbehälter zur Herstellung von Gitterbändern mit einer Breite von maximal 250 mm aufgebaut. Die Zylinderanlage dient der galvanoplastischen Erzeugung eines Grundgitters mit einer Enddicke von 50 bis 150 μm . Der Zylinder mit einem Durchmesser von max. 1000 mm besitzt auf der Manteloberfläche eine leitfähige Gitterstruktur, die der Struktur des zu erzeugenden Endlosgitterbandes entspricht. Der effektive leitfähige Metallflächenanteil der Zylinderstruktur beträgt maximal 30%. Der Zylinder taucht vollständig in den Elektrolyten ein und rotiert langsam um seine senkrechte Achse. Im Galvanikbad sind um den Zylinder Anoden und ein Rohrsystem mit geeignet verteilten Strömungsdüsen angeordnet. Das Rohrsystem erzeugt auf der Zylindermanteloberfläche eine intensive Strömung. Auf dem Zylinder scheidet sich bei einer Stromdichte von bis zu 50 A/dm^2 eine Bleigitterstruktur ab. Das fertige Gitter wird vom Zylinder tangential abgelöst. Auf der freigewordenen Zylinderoberfläche beginnt sofort eine erneute Abscheidung. Der Prozess läuft kontinuierlich ab. Das aus der Zylinderabscheidung erhaltene Gitterkernband durchläuft danach einen Bandspeicher mit integrierter Regulierung der Zugkraft.

Anschließend an die Zylinderanlage dient eine gestreckte Anlage zur Nachbeschichtung von Gittern bis auf ihre Enddicke von 1,5 bzw. 2,6 mm. Das Bleigitterband durchläuft hintereinander aufgestellte getrennte Galvanikbäder (Prozessmodule). Die effektive Länge der gestreckten Nachbeschichtung beträgt maximal 15 m und besteht aus einzelnen Prozessmodulen (Abb. 6).

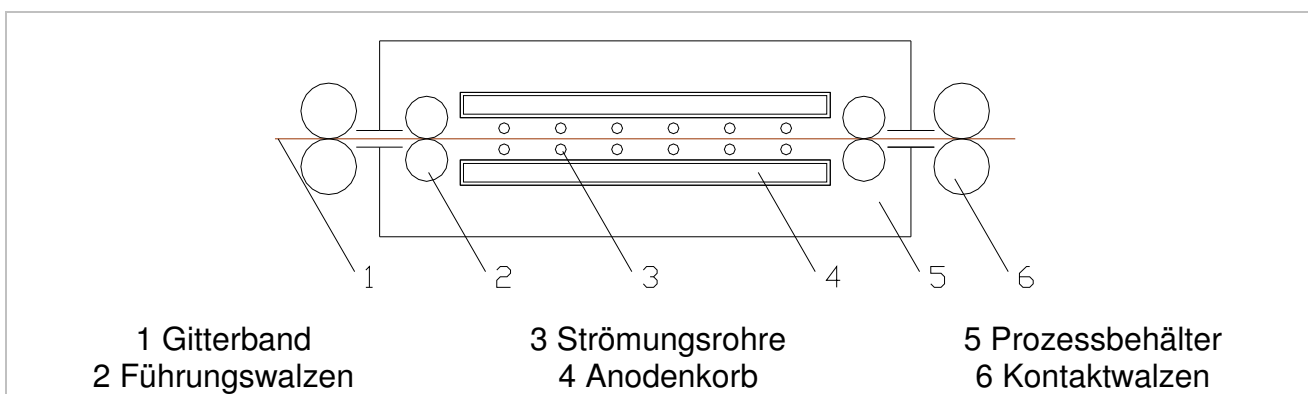


Abb. 6: Schematische Draufsicht eines Prozessmoduls für die gestreckte Bandbeschichtung

Im Prozessmodul ist vor den Anoden ein Rohrsystem angeordnet. Das Rohrsystem mit geeignet angeordneten Strömungsdüsen erzeugt eine intensive Strömung am Gitterband. Auf dem Gitterband scheidet sich bei einer Stromdichte von bis zu 15 A/dm^2 Blei bzw. eine

Bleilegierung ab. Für die Skalierung der Stromdichte soll der Strom in jeder Beschichtungszelle einzeln einstellbar sein.

In den Galvanikbädern befinden sich Anodenkörbe, die mit Bleimaterial gefüllt werden. Der Elektrolyt spült Schlamm aus den Anodenkörben, der sich am Boden des Reaktionsbehälters sammelt. Der Behälterboden ist geneigt, so dass sich Schlamm in einem Sammelbehälter absetzt. Der Elektrolyt wird im Kreislauf erneut in die Strömungsrohre gepumpt.

Die einzelnen Beschichtungsmodule sind erweiterbar voneinander getrennt. Zwischen den Nachbeschichtungsmodulen ist Platz für den Einbau von weiteren Spülen.

Es werden mindestens 4 unterschiedliche Elektrolyte zur Abscheidung des Materialverbundes benötigt. Aus einem Vorratsbehälter können 2 benachbarte Beschichtungsmodule gespeist werden. Spülmodule werden nach den Prozessmodulen für die Härtungsschicht und am Ende der Nachbeschichtungsstrecke benötigt. Nach dem Spülen wird das Gitterband getrocknet und aufgewickelt. Die angestrebte Beschichtungsreihenfolge ist in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Schichtaufbau des Produkts aus der EFG 1-1

Schicht Nr.	Bezeichnung	Schichtdicke, µm	Zusammensetzung, Angaben in m%
1	Kern	120	PbCu 0.3
2	Verstärkungsschicht	150 bis 675	Pb(Cu)
3	Härtungsschicht	250	PbCu 0,6 Sn 0,25
4	Korrosionsschutzschicht	50	PbSn 1*
5	Sn-reiche Lamelle	10	PbSn 2
6	Korrosionsschutzschicht	50	PbSn 1
7	Sn-reiche Lamelle	10	PbSn 2
8	Korrosionsschutzschicht	50	PbSn 1
9	Sn-reiche Lamelle	10	PbSn 2
10	Korrosionsschutzschicht	50	PbSn 1

*) Verunreinigungen aus der vorherigen Beschichtung sind nicht zulässig, die Beschichtungsstufe muss durch eine Spüle von der vorherigen Stufe getrennt werden.

6.3 Elektrolytaufbereitung im Nebenkreislauf

Bei der Abscheidung von PbCuSn-Legierungen werden nichtlösliche Anoden zur Regulierung des Bleigehaltes eingesetzt. Dabei kommt es zu einer Umwandlung von Sn^{2+} in Sn(IV) . Vierwertiges Zinn bildet im Elektrolyten nichtlösliches, fein verteiltes SnO_2 . Mit herkömmlichen Kerzenfiltern mit einer Porengröße bis minimal $5\ \mu\text{m}$ können die gebildeten SnO_2 -Partikel aus dem Elektrolyten entfernt werden. Ergebnisse von Langzeitversuchen belegen, dass ein Anstieg des Sn(IV) -Gehaltes im Beschichtungsbad über $15\ \text{g/l}$ zur Beeinträchtigung der Bleiabscheidung führt. Der Anstieg von Schwebeteilchen im Beschichtungsbad führt zur Verringerung der Elektrolytleitfähigkeit und damit zu unerwünschten rauen Abscheidungen. Für die kontinuierliche Elektrolytaufbereitung, die Entfernung von Schwebeteilchen aus dem Prozessbad, wurde deshalb der Einsatz eines Absetzbehälters geprüft.

Die Skizze des experimentellen Aufbaus ist in Abb. 7 dargestellt.

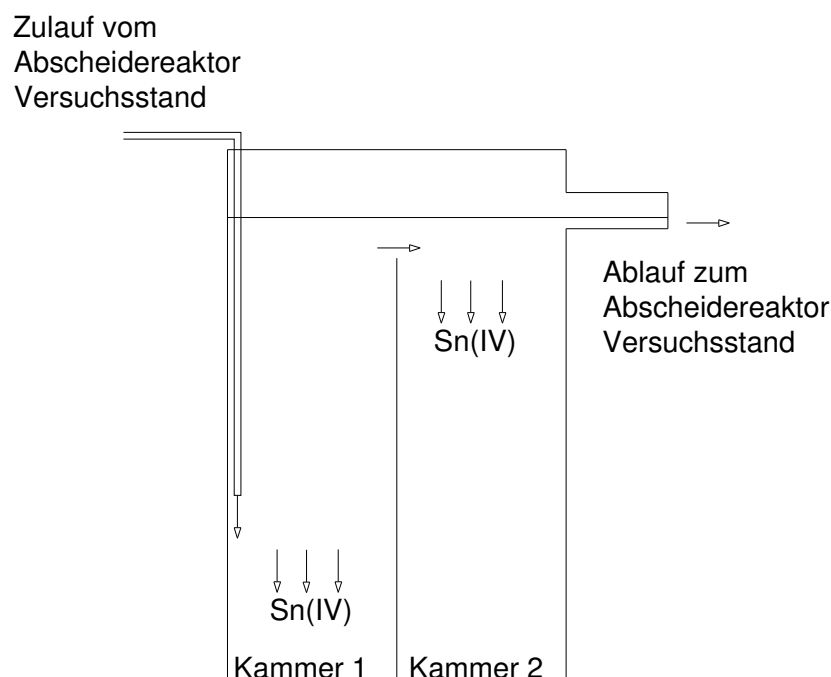


Abb. 7: schematischer Aufbau des Absetzbehälters

Zur Verfügung steht ein Behälter mit zwei getrennten Kammern von etwa 100l Gesamtfassungsvermögen. Jede Kammer für sich hat ein Fassungsvermögen von ca. 50l.

Der Elektrolytfüllstand befindet sich oberhalb der Trennwand zwischen den Kammern. In die 1. Kammer wird Elektrolyt direkt aus dem Reaktorraum des Versuchsstandes gepumpt. Dies erfolgt kontinuierlich mittels einer säurebeständigen Laborpumpe. Die Einleitung des Elektrolyts erfolgt am Rand der 1. Kammer etwa bei der Hälfte des Füllstandes mit einem Durchsatz von ca. 40 l/h. Der Ablauf zum Vorratsbehälter des Versuchsstandes befindet sich an der Oberkante der 2. Kammer.

Im Laufe des Filtereinsatzes wurden Sn^{2+} und $\text{Sn}_{\text{ges.}}$ -Analysen durchgeführt.

Die Ergebnisse der durchgeführten Analysen deuten darauf hin, dass die zur Verfügung stehende Absetzzeit nicht ausreichte, um signifikante Elektrolytverbesserungen bezüglich des Sn(IV) -Gehaltes zu erreichen. Es kam zu einem kontinuierlich Anstieg des Gesamtzinngehaltes im Elektrolyten. Bei der Untersuchung des Bodensatzes in beiden Absetzkammern wurden im Vergleich zum Elektrolytraum keine signifikant höheren Sn(IV) Konzentrationen gefunden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Absetzgeschwindigkeit des gebildeten Sn(IV) für den Einsatz eines Absetzbeckens mit den bisher gewählten Dimensionen zu gering ist. Die Untersuchungen werden mit veränderter Durchflussgeschwindigkeit und modifizierter Höhe des Zulaufs fortgesetzt.

7 Versuche zur Steuerung der Elektrolytzusammensetzung

7.1 Anstieg des Bleigehaltes im Elektrolyten

Bei der Gitterbandherstellung in der Laboranlage wurde über einen längeren Zeitraum ein Anstieg des Bleigehaltes in den Elektrolyten für die Abscheidung von Blei und Bleilegierungen beobachtet. Es wurde vermutet, dass das Blei nicht ausschließlich elektrochemisch, sondern auch chemisch gelöst wird. Dadurch wird mehr Blei aufgelöst als abgeschieden. Für die Erkundung der Ursache und Bewertung geeigneter Gegenmaßnahmen wurden Versuche durchgeführt. Es sollte geklärt werden, in welcher Größenordnung dieser Bleianstieg stattfindet, das heißt wie viel Blei abhängig von der Oberfläche und der Abscheidezeit tatsächlich chemisch gelöst wird. Es wurde z.B. ein Versuch zum Bleianstieg durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 8 skizziert.

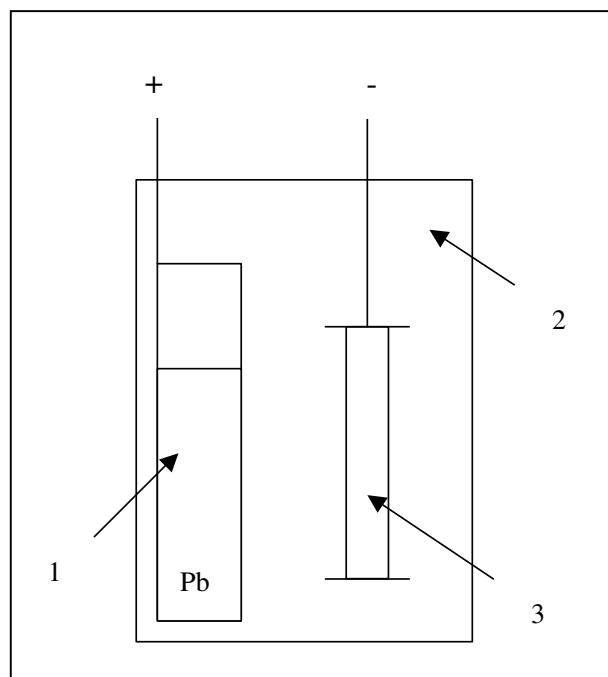


Abb. 8: Skizze des Versuchsaufbaus zur Untersuchung des Bleianstiegs

In einem mit 1l Elektrolyt (2) gefüllten Becherglas befindet sich eine Anode (1) gegenüber der rotierenden Zylinderkathode (3). Der Anodenkorb (1) aus Titanstreckmetall ist laut Versuchsplan mit Kupfer-Pellets und Pb-Stanzabfällen befüllt. Um den Anodenkorb ist ein Anodenbeutel angebracht.

Der Versuch im Becherglas ergab, dass es in dem verwendeten Versuchsaufbau nicht zum Bleianstieg kommt. Die Bedingungen im Becherglasversuch entsprachen somit nicht vollständig den Abscheidebedingungen in der Laboranlage.

Als Schlussfolgerung aus den Ergebnissen der Becherglasversuche sollte beim Betrieb der Laboranlage der Lufteintrag verringert werden. An der Grenzkannte des Elektrolyten könnte sich mit Hilfe des Luft-Sauerstoffs mehr Blei chemisch lösen. Der Füllstand des Anodenmaterials wurde deshalb unterhalb des Elektrolytstandes eingestellt.

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche bestätigen die Vermutung, dass mit Hilfe des Luft-Sauerstoffs Blei chemisch gelöst wird und zum Bleianstieg beiträgt.

Als eine weitere Maßnahme zur Korrektur des Bleianstiegs wurde ein Teil der Anoden in den Beschichtungsanlagen gegen nichtlösliche Mischoxid-Anoden ausgetauscht. Mit dieser Maßnahme konnte die Bleikonzentration im Elektrolyten konstant eingestellt werden.

Im Prozess der Blei-Kupfer-Abscheidung entstehen an den nichtlöslichen Anoden schwarz glänzende Aufwüchse. Die Aufwüchse bilden Dendrite in Richtung Kathode. Sie behindern die Bleiabscheidung und führen zum Kurzschluss Abb. 9.



Abb. 9: Bleidioxid an nichtlöslichen Anoden nach der Blei-Kupfer-Abscheidung im Mäandermodul

Bei der Blei-Zinn-Abscheidung wird das Entstehen dieser Aufwüchse nicht festgestellt. Die Aufwüchse sind im MSA-Elektrolyten nicht löslich.

Eine EDX-Analyse der Fa. Atotech hat gezeigt, dass in diesen Aufwüchsen hauptsächlich Blei und Sauerstoff enthalten ist. Es wurde kein Kupfer nachgewiesen. Die nun durch die Fa. Berzelius mittels ICP-OES durchgeführte Analyse einer vergleichbaren Probe gab Aufschluss über den in der Probe vorliegenden Masseanteil Blei. Der Vergleich des theoretischen Bleianteils der Verbindung mit dem analysierten Bleianteil belegt, dass es sich um PbO_2 handelt.

Für die Regulierung des Bleigehaltes im Elektrolyten bei der Abscheidung von PbCu wurden Versuche mit einer zusätzlichen Kupferanode im Becherglas durchgeführt. Als Anodenmaterial dienten Stanzabfälle der Fa. Moll und Kupfer-Pellets. Bei beiden Versuchen stieg der Kupfergehalt im Elektrolyt während des Versuches an. Die Geschwindigkeit des Kupferanstiegs war dabei abhängig von der Oberfläche des bleihaltigen Anodenmaterials und von der Oberfläche des Kupfers. Für den Anstieg des Kupfergehaltes wurde gefunden: je mehr Kupferoberfläche, desto schneller der Kupferanstieg.

Im Versuch mit viel Kupfer gegenüber wenig Blei in den Anoden konnte bereits nach 2 Versuchsstunden eine deutliche Erhöhung des Kupfergehaltes im Elektrolyten festgestellt werden. Beim Versuch mit sehr wenigen Kupfer-Pellets zusammen mit Blei im Anodenkorb kam es erst nach einem anfänglichen Abfall zu einer Anreicherung des Kupfergehaltes im Elektrolyten.

In den Versuchstand wurde eine zusätzliche Kupferanode eingebaut und für die Gitterherstellung im Betrieb getestet. Der Kupfergehalt im Elektrolyten bei der PbSnCu-Abscheidung konnte sehr gut eingestellt werden. Die Versuche sind noch nicht beendet und werden fortgesetzt.

Die Steuerung des Bleigehalts im Elektrolyten bei der PbCu-Abscheidung in der Zylinderanlage wird zum jetzigen Zeitpunkt mit einer parallel zum Gitterbeschichtungsvorgang ablaufenden Bleiabscheidung im Elektrolytvorratsbehälter geregelt. Versuche zur Kopplung der parallel ablaufenden Bleiabscheidung mit der Gitterbeschichtung im nachfolgenden Beschichtungsprozess sind in Vorbereitung.

7.2 Einsatz eines Lösebehälters für die Bleiabscheidung aus PbSnCa-Schrott

Für die Steuerung des Kupfergehaltes im Elektrolyten bei der galvanischen Abscheidung von schwefelsauren Kupferelektrolyten wird ein Redoxsystem in Verbindung mit einem Lösebehälter und nichtlöslichen Anoden bereits erfolgreich eingesetzt. [8]. Mit Hilfe eines Redoxsystems bei der galvanischen Bleiabscheidung soll die außenstromlose Lösung von Blei verbessert und gleichzeitig ein Bleianstieg im Elektrolyten während der Abscheidungen verhindert werden. Die Abtrennung von nichtlöslichen Schrottresten und Schlamm wird mit Einsatz eines externen Lösebehälters erleichtert.

Dem Elektrolyten wird eine definierte Menge eines elektrochemisch reversibel arbeitenden Redoxsystems zugesetzt, dessen Redoxpotential zur außenstromlosen Auflösung von Blei geeignet ist. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Ionen werden hier als Redoxsystem verwendet.

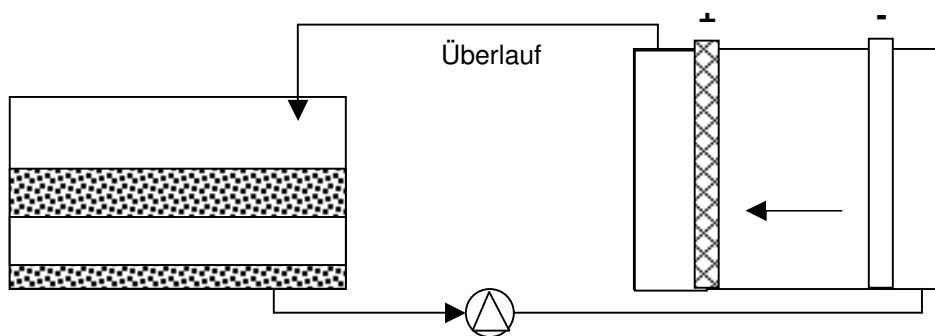


Abb. 10: Versuchsprinzip

Eine Reihe von Faktoren hat Einfluss auf dieses Redoxsystem. Die Gesamtmenge des dem Elektrolyten beigefügten Redoxsystems sollte so bemessen sein, dass praktisch alle dem Blei-Ionen-Generator zugeführten Fe^{3+} -Ionen zur dortigen außenstromlosen Auflösung von Blei benötigt werden. Die durch Auflösung nachgelieferte Bleimenge sollte im Idealfall den gerade ausgearbeiteten (abgeschiedenen) Bleianteil ergänzen. Zur Aufrechterhaltung der Bleiionenkonzentration ist eine Mindestgröße der Bleioberfläche nötig. Die Oberfläche kann nach oben hin beliebig vergrößert werden, braucht aber nicht variabel zu sein. Die Strömungsgeschwindigkeit und die Anströmung im Allgemeinen sollten zeitlich kurz gehalten und gezielt, vom Löseraum zur Kathode und dann über die nicht löslichen Anoden zurück in den Löseraum, organisiert sein. Eine Erhöhung der Anodenoberfläche führt zu einer Verringerung der anodischen Stromdichte bei gegebenem Galvanisierstrom. Größere

Stromdichten können durch Elektrolytbewegung, Anströmung und Bewegung der Anoden und Kathoden eingesetzt werden. Sofern die Menge des dem Elektrolyten zugegebenen Redoxsystems geringfügig unterhalb der, für ein Gleichgewicht zwischen Auflösung und Abscheidung, nötigen Menge liegt, kann durch Zuführung eines weiteren Oxidationsmittels in den Blei-Ionen-Generator (Lösebehälter) die Bleiauflösung ergänzt werden.

Es wurde ein Versuchsbehälter aufgebaut, in dem die genannten Einflussgrößen bei der Bleiabscheidung untersucht werden konnten (Abb. 11 und Abb. 12).

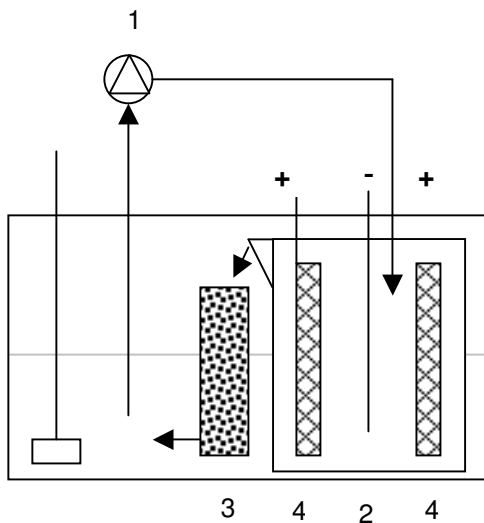


Abb. 11: Skizze des Versuchsaufbaus



Abb. 12: Versuchsaufbau, Draufsicht

Der Abscheiderraum im Becherglas ist getrennt vom umgebenden Löseraum (Abb. 11). Mittels einer Pumpe (1) wird die Strömung eingestellt. Dafür wird der Elektrolyt aus dem Löseraum an die bewegliche Kathode (2) gepumpt. Über den Überlauf am Becherglas gelangt der Elektrolyt wieder zurück in den Löseraum. Der Korb zur außenstromlosen Lösung des Bleis (3), wurde so unter dem Überlauf platziert, dass eine Durchströmung erreicht wurde. Das Kathodenblech (2) wird durch einen Motor seitwärts oszillierend bewegt. Zu beiden Seiten der Kathode befindet sich eine nicht lösliche Anode (4) aus Titanstreckmetall mit Mischoxidbeschichtung. Im Löseraum sorgt ein Rührer (5) für eine bessere Temperatur- und Konzentrationsverteilung im Elektrolyten.

Mit dem entwickelten Versuchsaufbau wird Blei aus dem Anodenmaterial in Abhängigkeit vom Eisengehalt im Elektrolyten aufgelöst und an der Kathode abgeschieden. Während bei einem Eisengehalt von 1 g/l im Elektrolyten nach 60 Ah nur 29 g Anodenmaterial stromlos

aufgelöst wurden, waren es bei Einsatz von 5 g/l Fe im Elektrolyten schon 59 g nach nur 41 Ah. Insgesamt reichte die aufgelöste Menge Blei aber noch nicht aus, um die durch die Abscheidung entstehende Abnahme der Bleikonzentration zu ergänzen. Es kam daher zu einem Abfall des Bleigehaltes im Elektrolyten. Ein positiver Effekt des Einsatzes eines Eisen-Redoxsystems zeigte sich im Rückgang der Bleioxidbildung an der nichtlöslichen Anode. Im Vergleich der Versuche mit 1 g/l Fe bzw. 5 g/l Fe hat sich die Bleioxidbildung halbiert. Die Stromausbeute sank mit Einsatz des Eisen-Redoxsystems auf Werte nicht unter 94%.

In Auswertung der Versuchsergebnisse wurde der Versuchsaufbau umgebaut. Zur Verbesserung der Qualität der abgeschiedenen Schichten wurde eine rotierende Kathode für eine bessere Strömung an der Kathodenoberfläche eingesetzt. Für den Vorrat an PbSnCa-Schrott zur außenstromlosen Auflösung wurde ein Anodenbeutel aus PP eingesetzt. Dieser ermöglichte es, eine größere Menge Schrott möglichst platzsparend, aber doch auf eine Stelle konzentriert, im Lösebehälter zu halten. Zudem ist er Anodenbeutel durchlässig für den Elektrolyten und kann nach Trocknung für die Erstellung und Auswertung einer Massebilanz gewogen werden. Die Oberfläche der nichtlöslichen Anode wurde vergrößert. Zum Versuchsaufbau wurde eine lösliche Anode in den Abscheidebehälter eingebaut. Es sollte die Stromausbeute, die Bleioxidbildung an der nichtlöslichen Anode, die Bleiauflösung an der Stromdurchflossenen Anode und die stromlose Bleiauflösung im Lösebehälter untersucht werden.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass eine Kombination von Redoxsystem und Lösebehälter den unkontrollierten Bleianstieg im Elektrolyten während der Bleiabscheidungen verhindert. Bei entsprechender Auswahl der Schrottmenge wird eine Steuerung des Bleigehaltes im Elektrolyten ermöglicht. Für den Einsatz des Eisensystems muss eine ausreichend große Bleioberfläche für die stromlose Bleiauflösung im Lösebehälter zur Verfügung stehen. Für ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Bleiauflösung und Bleiabscheidung in der Versuchsanordnung wurde die Mindestmenge für zerkleinerten Fertigungsschrott mit 3900 g ermittelt. Mit Vergrößerung der Fläche der nichtlöslichen Anoden ließen sich direkt eine Verminderung der Bleioxidbildung und damit eine Verbesserung der Stromausbeute erreichen. Mit einer zusätzlichen stromdurchflossenen löslichen Anode konnte der Bleigehalt im Elektrolyten geregelt werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Versuchsaufbau sollten im Rahmen eines Versuchsplans in der Laboranlage geprüft werden. Es erfolgte die Umstellung der Versuchsanlage auf eine Pb/Cu/Sn-Abscheidung. Gleichzeitig wurden als Anodenmaterial Stanzabfälle der Fa. Moll eingesetzt. Bei der anschließenden Produktion von Testgittern aus Stanzabfällen kam es im Elektrolyten zu einem Bleianstieg von 1 g pro Produktionsstunde [10]. Die aus den Stanzabfällen elektrochemisch abgeschiedene Schicht enthielt kaum Kupfer und Zinn.

Als Ergebnis des durchgeführten Versuchsplans konnte kein Einfluss eines Lösebehälters in Abhängigkeit von der Anströmung auf die abgeschiedene Masse von PbO_2 an den nichtlöslichen Anoden festgestellt werden. Der Lösebehälter hat jedoch einen maßgeblichen Einfluss auf den Kupfergehalt im Elektrolyten. Beim Einsatz des Lösebehälters sinkt bei gleicher Zudosierung von Kupfer über eine Kupferanode der Kupfergehalt im Elektrolyten kontinuierlich.

Ohne Lösebehälter kann der Kupfergehalt durch eine Kupferanode konstant gehalten werden, mit Lösebehältern sinkt der Kupfergehalt trotz Kupferanode ab. Der Kupfergehalt im Elektrolyten kann durch den Einsatz einer Kupferanode bei Abwesenheit des Lösebehälters konstant gehalten werden.

Die konstant niedrigen Stromausbeuten von 96 % für alle Versuche werden auf die Anwesenheit von Fe^{2+} im Elektrolyten zurückgeführt. Die Veränderung des Bleigehaltes im Elektrolyten ist ohne Lösebehälter bei Anströmung des Gitterbandes deutlich geringer. Es wurde festgestellt, dass das Edelstahlgestell (Abb. 13) im Abscheidraum des Mäandermoduls der Laboranlage korrodiert.



Abb. 13: Edelstahlgestell im Abscheidraum von Modul I der Laboranlage

Im Anlagenelektrolyten wurden hohe Eisengehalte analysiert. Die Analysenergebnisse des eingesetzten Stanzabfalls als Anodenmaterial erklären diese Gehalte an Eisen im Elektrolyten nicht. Im Mäandermodul wurde ein in den Elektrolyten eintauchendes Edelstahlgestell eingebaut. Es zeigte sich, dass dieses Gestell beim Einsatz von Kupfer im Elektrolyten korrodiert. Die Anwesenheit von Eisen im Elektrolyten hat jedoch einen direkten Einfluss auf die an der nicht löslichen Anode abgeschiedener Bleimasse und den Kupfergehalt im Elektrolyten. Bei Anwesenheit von Eisen ist eine vermehrte Abscheidung von Pb auf der nichtlöslichen Anode zu verzeichnen. Gleichzeitig geht die Kupferkonzentration im Elektrolyten zurück.

Für die Materialauswahl bei der Konstruktion der Technikumsanlage werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen berücksichtigt. Die in den Elektrolyten eintauchenden Anlagenteile aus Edelstahl werden isoliert oder durch Kunststoff ersetzt.

8 Herstellung von Testgittern für Autobatterien

8.1 Herstellung von PbCuSn-Proben mit Schrotteinsatz

In der Zusammenarbeit mit der Fa. Banner hat sich ergeben, dass die Verarbeitung von DSL-Gittern aufgrund von Verformung der Gitter beim Pastieren mit Schwierigkeiten verbunden ist. Die Verformung wird auf eine zu geringe Festigkeit der DSL-Gitter zurückgeführt. Die Fa. Banner verwendet Pastiermaschinen der Fa. Wirtz für die Verarbeitung von Streckmetallgittern [11]. Die Verarbeitbarkeit von Gitterbändern mit diesem Typ von Pastiermaschinen ist laut Herstellerangaben möglich, wenn eine Mindestzugfestigkeit von 30 N/mm² vorliegt. Die von der Fa. Banner geforderte Mindestzugfestigkeit beträgt 40 N/mm² [11].

Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, systematisch die Abhängigkeit der Festigkeit galvanisch hergestellter Proben von der Legierungszusammensetzung zu untersuchen und die Möglichkeit nachzuweisen, dass bei Gitterherstellung nach dem DSL-Verfahren Zugfestigkeitswerte von ≥ 40 N/mm² realisiert werden können.

60 m Kernband mit dem Gitterdesign DSL 9 wurden mit der Zylinderanlage elektrochemisch abgeschieden. Die Nachbeschichtung erfolgte über eine 1,2 m lange Beschichtungsstrecke im Versuchsstand der Laboranlage.

Aus den hergestellten Testgittern wurden je Versuchsreihe 5 Bandstücke aus dem Fahnenbereich ($A = 150 \times 30$ mm) herausgeschnitten. Je Versuchsreihe wurde je 1 Bandstück für die Schliffherstellung, Analytik und Zugfestigkeitsmessungen verwendet. Die Zugfestigkeitsmessungen wurden bei der Firma Banner durchgeführt. Aus den Bandstücken wurden Zugproben ausgestanzt. Die Zugproben wurden mit einer Zuggeschwindigkeit von 25 mm/min belastet. Aus den aufgenommenen Spannungs-Dehnungs-Diagrammen wurden als Messdaten die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung entnommen. Aus den Messungen von 5 Proben eines Folienstreifens mit annähernd gleichen Eigenschaften wurde der Mittelwert der jeweiligen Messergebnisse bestimmt.

Die Ergebnisse der Gittereigenschaften und der Festigkeitsmessungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Abb. 14 zeigt den geätzten Querschliff einer hergestellten Probe.

Tabelle 4: Eigenschaften der hergestellten Folien

Probe Nr.	Cu-Gehalt [m-%]	Sn-Gehalt [m-%]	Mittlere Banddicke [µm]		Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]
			Kern	Gesamt		
15255	0,75	0,18	71	510	53	8,6
15256	0,87	0,18	71	513	57	14,2
15257	0,63	0,18	71	517	45	10,0
15259	0,63	0,32	71	500	52	12,9
15260	0,69	0,40	71	517	50	5,15

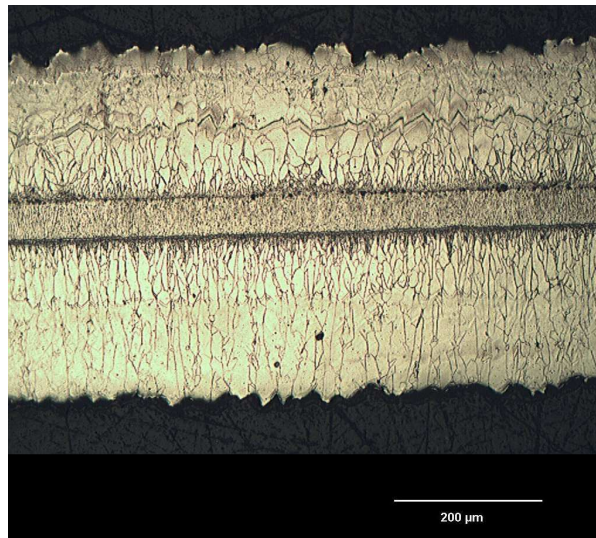


Abb. 14: Aufnahme des geätzten Querschliffs einer Folienprobe

Bei allen untersuchten Proben wurden Zugfestigkeitswerte ≥ 40 N/mm² ermittelt. Zur Gewährleistung ausreichender Festigkeit für die Weiterverarbeitung mit Streckmetallmaschinen ist für ein ca. 0,8 mm dickes Gitter eine Härtungsschicht von mindestens 0,4 mm notwendig. Die Beschichtung eines derart gehärteten Gitters in der Laboranlage führt zum Materialbruch durch die Biegewechselbelastung im Mäandermodul.

Als Schlussfolgerung kann diesen Versuchen entnommen werden, dass sich Gitter ausreichender Festigkeit mit dem DSL-Verfahren herstellen lassen, wenn die Nachbeschichtung in gestreckten Bädern anstatt im mäanderförmigen Durchlauf erfolgt.

8.2 Gitterproduktion mit Schrotteinsatz

Für die Prüfung des möglichen Einflusses von Verunreinigungen auf die Korrosionsbeständigkeit wurden Gitter mit Einsatz von Schrott hergestellt. Aus den Gittern sollten in Zusammenarbeit mit der Firma Moll Batterien gebaut werden. In Anlehnung an eine VW-Norm sollten die Batterien bezüglich Wasserverbrauch und Korrosionseigenschaften getestet werden.

In Tabelle 5 und Tabelle 6 sind die angestrebte Zusammensetzung und die Schichtdicken der einzelnen Schichten zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammensetzung des Verbundmaterials

Bezeichnung	Cu-Gehalt [m-%]	Sn-Gehalt [m-%]
Kern	0,25	0
Schicht 1	0,6	0,3
Schicht 2	0	1,4

Tabelle 6: Dicke der einzelnen Schichten

	Schichtdicken [μm]
Kern	100
Schicht 1	275
Schicht 2	125
Gesamtgitter	900

Die Laboranlage wurde für die Herstellung der Mustergitter umgebaut. Das in der Zylinderanlage hergestellte dünne Kernband sollte im Mäandermodul mit PbCuSn und gleich im Anschluss mit PbSn nachbeschichtet werden. Für die PbSn-Beschichtung wurde der Versuchsstand mit 2 Beschichtungsstrecken aufgebaut. Als Anodenmaterial wurden Stanzabfälle aus der Fertigung von Streckmetallgittern verwendet.

Bei der verwendeten Anlagenkonfiguration traten während der Gitterproduktion die in Tabelle 7 zusammengefassten Schwierigkeiten auf. Im Betrieb des bestehenden Mäandermoduls mit Einsatz von Schrott zeigten sich erhebliche Konstruktionsmängel. Die gehärtete Schicht kann im Mäandermodul mit den vorhandenen Umlenkwalzen wegen deren geringen Biegeradien nicht hergestellt werden. Die Konstruktion der Laboranlage gestattet außerdem keine hinreichende Reinigung des Elektrolyten von Schlamm und groben Anodenresten. Anlagenteile wurden durch Schlammablagerung leitfähig. Es erfolgte Bleiabscheidung auf den Umlenkwalzen. Die Schichtqualität wurde durch Schwebeteilchen stark beeinträchtigt. Metallographische Untersuchungen ergaben, dass ebenfalls Teilchen in die Schicht eingebaut wurden.

Tabelle 7: Zusammenfassung der aufgetretenen Schwierigkeiten bei der Gitterproduktion

	<p>Kupfer aus dem Elektrolyten wird auf dem Anodenmaterial als kompakte Schicht abgeschieden. Nach Erreichen einer bestimmten Schichtdicke platzt die Kupferschicht vom Anodenmaterial ab. Infolgedessen kam es zu Ablagerungen der abgeplatzten Kupferflitter auf dem Gitterband. Die Flitterablagerungen konnten durch den Einsatz von Stoffbahnen um die Anodenkörbe und durch einseitige Anströmung eingedämmt werden.</p>
	<p>Aufgrund des Gitterdesigns kam es infolge von Stromstärkeüberhöhungen an den Rändern zu pickligen Randüberhöhungen. Mit entsprechender Blenden-Anpassung konnte die Schichtdickenverteilung verbessert werden.</p>
	<p>Bei der PbCuSn-Abscheidung im Mäandermodul kam es zu Bleioxidaufwachsungen an den nichtlöslichen Anoden. Das Bleioxid wurde mechanisch entfernt.</p>
	<p>Aufgrund von Schlammabsetzungen auf den unteren Führungswalzen im Mäandermodul werden diese Walzen leitfähig. Eine Abscheidung von Bleischichten ist die Folge. Diese Beschichtungen wurden mechanisch entfernt.</p>

In Abb. 15 ist das hergestellte Gitterband dargestellt. Abb. 16 zeigt (a) den polierten und (b) den geätzten Querschliff eines Steges aus dem Gitter.



Abb. 15: Aus Fertigungsabfall hergestelltes Gitterband

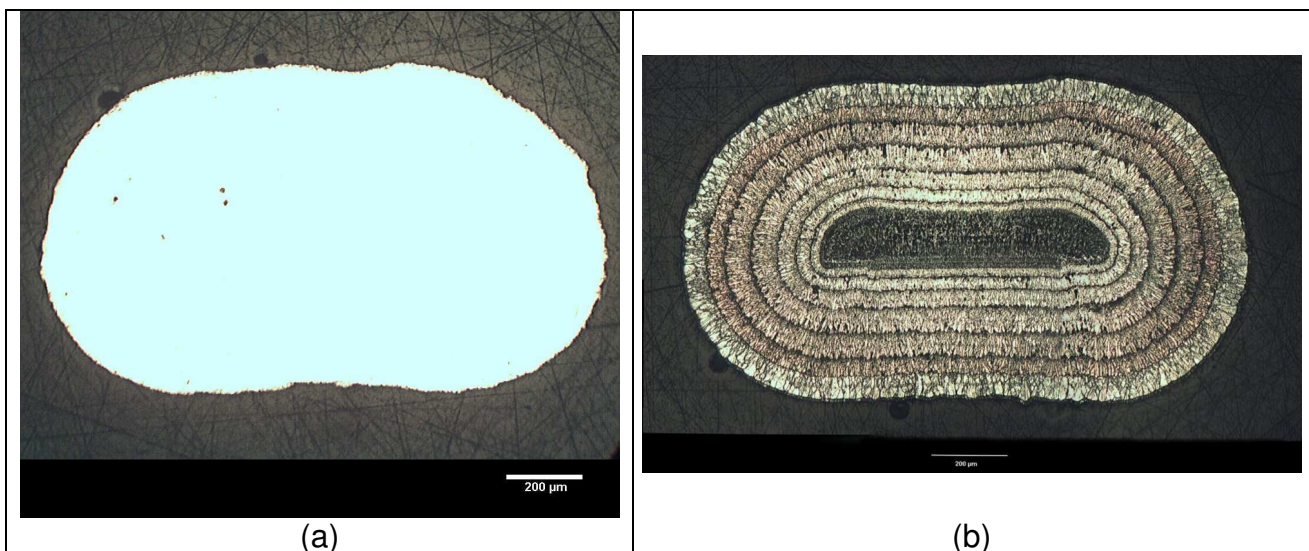


Abb. 16: (a) polierter Querschliff und (b) geätzter Querschliff eines Steges vom hergestellten Gitterband

Es wurde ein Korrosionstest mit Proben der hergestellten Gitter durchgeführt. Die Gitter wiesen nach den durchgeführten Korrosionstests ein relativ starkes Gitterwachstum auf. Sie waren gewölbt und brüchig (Abb. 17).



Abb. 17: Gitter nach dem Korrosionstest

Abb. 18 zeigt (a) den polierten und (b) den geätzten Querschliff eines Steges aus dem Gitter nach dem Korrosionstest. Die Abbildungen zeigen, dass der Korrosionsschutz der äußeren Schicht unzureichend war. Das Material unterhalb der Korrosionsschutzschicht wurde sehr stark angegriffen. Die in der PbCuSn-Schicht eingebauten Partikel, deren Entstehung und mögliche Entfernung bereits beschrieben wurde, führten in diesen noch ohne die entsprechenden Maßnahmen durchgeführten Abscheidungen zusätzlich zu einer verringerten Korrosionsbeständigkeit des Gittermaterials.

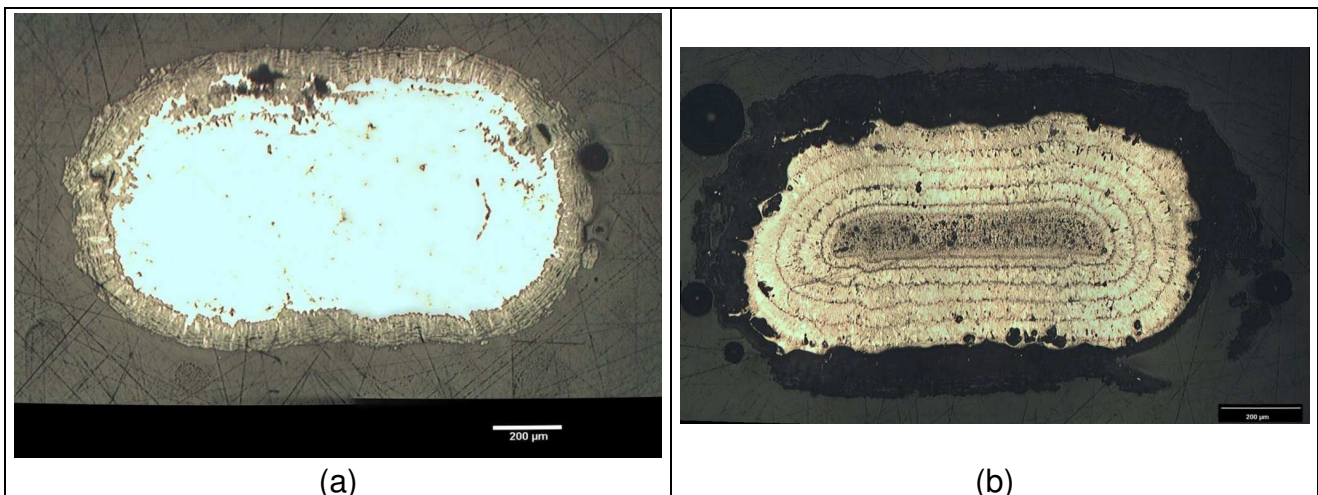


Abb. 18: (a) polierter Querschliff und (b) geätzter Querschliff eines Steges vom hergestellten Gitterband nach dem Korrosionstest

9 Auswertung der Herstellung von Testgittern für Autobatterien

Die Herstellung einer ausreichend Korrosionsstabilen Blei-Zinnschicht ist für gehärtete Gitter in der vorhandenen Laboranlage nicht möglich. Die Ergebnisse belegen, dass mit nur 2 Beschichtungsstrecken im Versuchstand keine korrosionsbeständigen Schichten erzeugt werden können. Korrosionstests an Gittern mit gleichmäßigem Korrosionsabtrag belegen, dass mehrlagige Korrosionsschutzschichten mit schwankendem Zinngehalt im Bereich von 1,2 – 1,4 m% die benötigte Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Diese Schichten können in mehreren (mindestens 7) aufeinander folgenden Nachbeschichtungsmodulen hergestellt werden. Aus den durchgeführten Korrosionstests konnten keine direkten Schlussfolgerungen auf das Korrosionsverhalten von aus Schrott hergestellten Gittern gezogen werden. Die aufgetretenen Materialfehler sind hauptsächlich auf die verwendete Anlagenkonfiguration zurückzuführen.

In der Technikumsanlage soll für die Herstellung der Außenschicht eine geeignete Prozessreihenfolge mit getrennten Beschichtungsbädern gewählt werden. Für die Herstellung von Gittern mit höherer Festigkeit ist eine ausschließlich gestreckte Nachbeschichtung vorgesehen. Die Herstellung von Testgittern mit höherer mechanischer Festigkeit in Verbindung mit herausragenden Korrosionseigenschaften wird mit dem Aufbau der Technikumsanlage ermöglicht.

10 Herstellung von Gittern für Industriebatterien

Gitter mit der Struktur DSL 16 wurden in 3 Versuchsserien für die Weiterverarbeitung und Prüfung in Batterien bei der Firma Oerlikon Stationärbatterien AG hergestellt.

10.1 Versuchsserie 1

Es wurde eine Serie von 200 Testgittern hergestellt. Die geplante Zusammensetzung des Gittermaterials ist in Tabelle 8 aufgeführt. Es wurden die Dicken der einzelnen Schichten und die Enddicke des Gesamtgitters festgelegt (Tabelle 9).

Tabelle 8: Angestrebte Zusammensetzung für die Versuchsserie 1

Bezeichnung	Legierung	Cu-Gehalt, m%	Sn-Gehalt, m%
Kern	PbCu	0,3	0
1. Schicht	Pb(Sn)	0	<1,5
2. Schicht	PbCu	0,6	0
3. Schicht	PbSn	0	1,5 ±0,1

Tabelle 9: Schichtdicken, µm (Versuchsserie 1)

	Fahne	Gitterstege	Kanten
Kern	40-50	120	125
1. Schicht	x	290	x
2. Schicht	x	100	x
3. Schicht	x	300	x
Gesamtgitter	1200	1500	1700

Die Testgitterherstellung beinhaltete folgende Teilschritte:

- Polieren des Zylinder-Werkzeugs,
- Einstellen der Blenden in der Zylinderanlage und in der Nachbeschichtung,
- Testproduktion in der Zylinderanlage und Einstellung des Cu-Gehalts im Elektrolyten,
- Testproduktion in der Zylinderanlage mit gleichzeitiger Nachbeschichtung,
- Beginn der Produktion des Kerns und der Schicht 1,
- Einstellung des Sn-Gehalts im Elektrolyten der Nachbeschichtung,
- Produktion der Schichten 2 und 3,
- Zuschnitt, Verpackung und Versand der Gitter.

Abb. 19 zeigt das hergestellte Gitterband und Abb. 20 das aus dem Gitterband herausgetrennte Gitter.

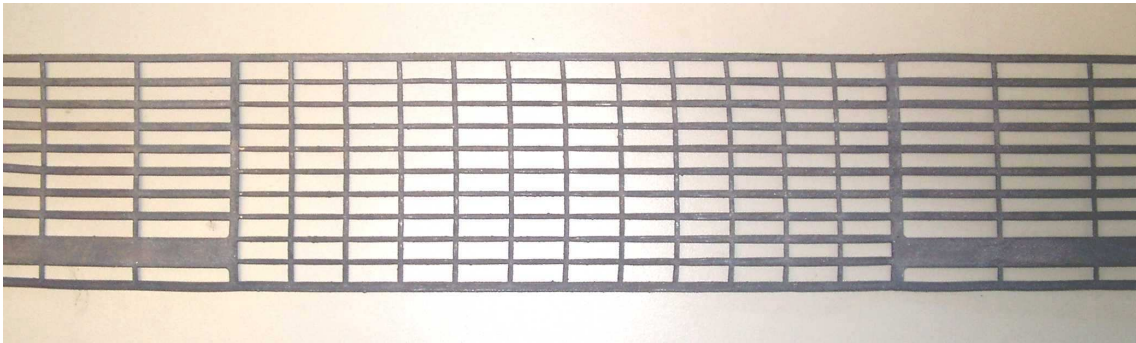


Abb. 19: hergestelltes Gitterband DSL 16

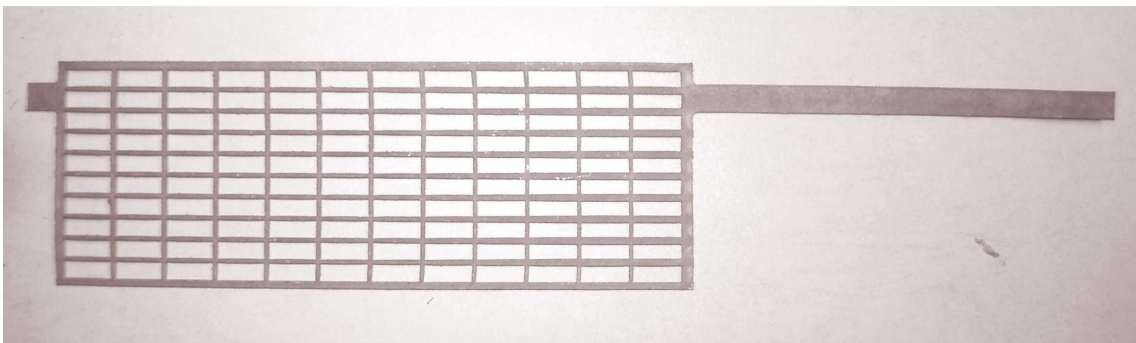


Abb. 20: Einzelgitter mit der Struktur DSL 16

In Tabelle 10 sind die Analyseergebnisse der Legierungsgehalte von Stichproben in den einzelnen Schichten zusammengefasst.

Tabelle 10: Zusammensetzung gemäß Analyse

Bezeichnung	Legierung	Cu-Gehalt, m%	Sn-Gehalt, m%
Kern	PbCu	0,13	0
1. Schicht	PbSn	0	1,41
2. Schicht	PbCu	0,63	0
3. Schicht	PbSn	0	1,34

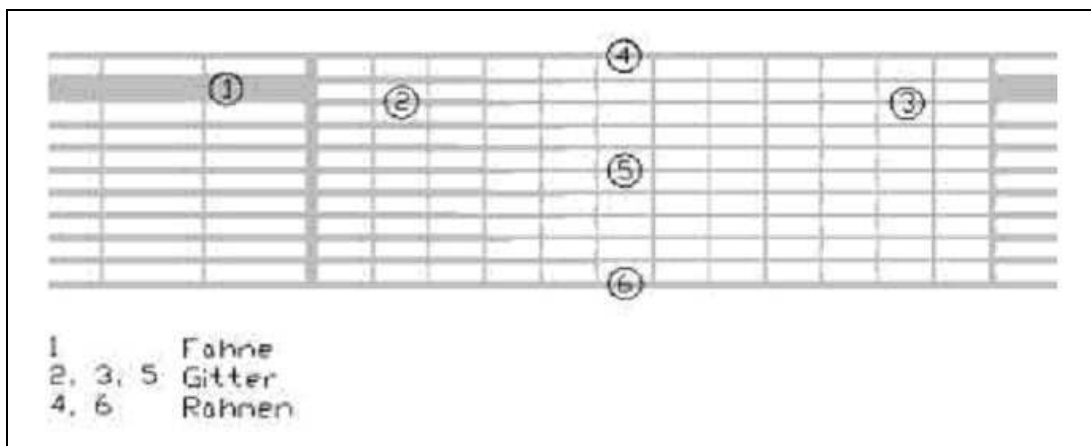


Abb. 21: Messpunkte zur Schichtdickenermittlung

Tabelle 11: Gemessene Schichtdickenwerte, μm (Versuchsserie 1)

	Fahne	Gitterstege	Kanten
Kern	42	143	148
1. Schicht		308	
2. Schicht		92	
3. Schicht		318	
Gesamtgitter	950	1579	1688

Das Gewicht eines Gitters betrug 226 g.

Die Gitter wurden vereinzelt, verpackt und an OSB zur Weiterverarbeitung gesendet (Abb. 22).



Abb. 22: verpackte Einzelgitter

10.2 Versuchsserie 2

Es wurde eine Testserie von Gittern mit veränderter Zusammensetzung hergestellt. Die neue Zusammensetzung des Gittermaterials ist in Tabelle 12 aufgeführt. Für die Zusammensetzung der gehärteten 2. Schicht war PbCuSn vorgesehen. Es wurden die Dicken der einzelnen Schichten und die Enddicke des Gesamtgitters angepasst (Tabelle 13).

Tabelle 12: gewünschte Zusammensetzung

Bezeichnung	Legierung	Cu-Gehalt, m%	Sn-Gehalt, m%
Kern	PbCu	0,2	0
1. Schicht	PbSn	0	<1,5

2. Schicht	PbCuSn	0,5	0,2
3. Schicht	PbSn	0	1,5 ±0,1

Tabelle 13: geplante Schichtdicken, µm

	Fahne	Gitterstege	Kanten
Kern	40-50	120	125
1. Schicht	x	215	x
2. Schicht	x	225	x
3. Schicht	x	250	x
Gesamtgitter	1200	1450 +/- 100	1450 +/- 100

In folgenden Teilschritten wurden Gitter hergestellt:

- Überarbeitung des Zylinders,
- Anpassung der Blenden in der Zylinderanlage und in der Nachbeschichtung,
- Testproduktion in der Zylinderanlage und Nachbeschichtung,
- Produktion von Kern, Schicht 1 und Schicht 2,
- Beginn der Produktion von Schicht 3,
- Abbruch der Produktion, das Gitterband ist mehrfach gebrochen.

Zur Herstellung der Schicht 2 (PbCuSn) wurde als Anodenmaterial DSL-Fertigungsschrott eingesetzt. Die Zusammensetzung des Fertigungsschrotts ist in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Schrottzusammensetzung

Element	Gehalt, m%
Sn	1 – 1,8
Cu	0,01 – 0,5

Abb. 23 und Abb. 24 zeigen die Form und Verwendung des Gitterabfalls.

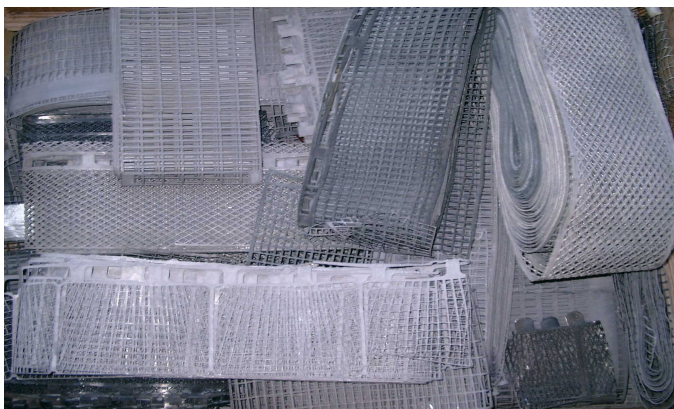


Abb. 23: DSL-Fertigungsschrott

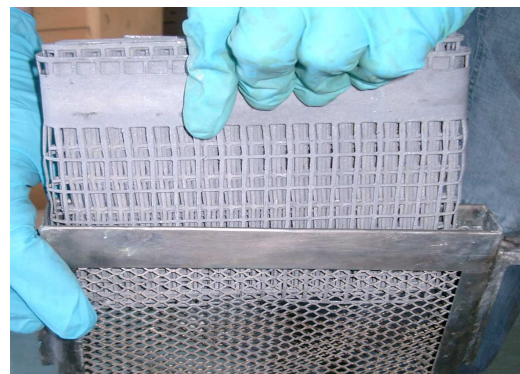


Abb. 24: Füllen der Anoden mit DSL-Fertigungsschrott

Zur Verringerung der Biegewechselbeanspruchung des Gitterbandes wurde die Anzahl der Biegungen um die Kontaktwalzen reduziert. Das Gitterband wurde nur durch 4 der 12 zur Verfügung stehenden Beschichtungsstrecken geleitet. Abb. 25 und Abb. 26 zeigen eine Skizze der Nachbeschichtungsanlage mit der Bandführung vor und nach der Änderung. Das Gitterband ist als rote Linie eingezeichnet.

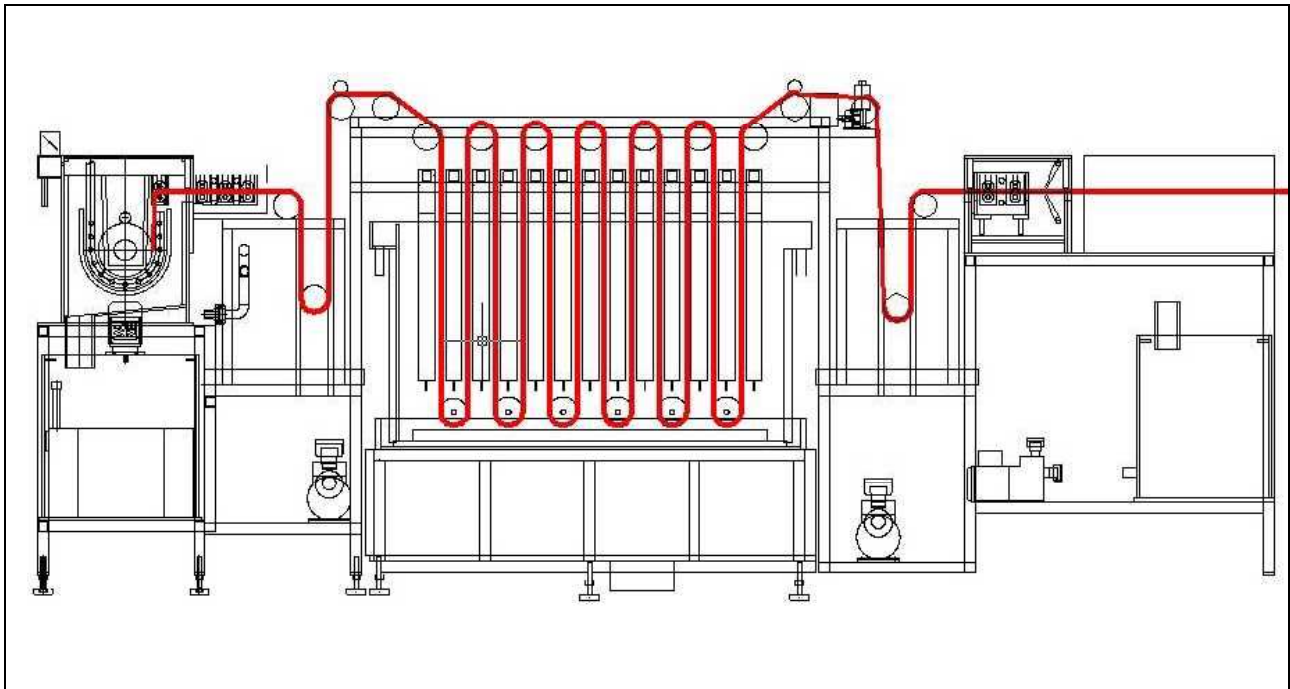


Abb. 25: Bandführung vor der Änderung in der Laboranlage

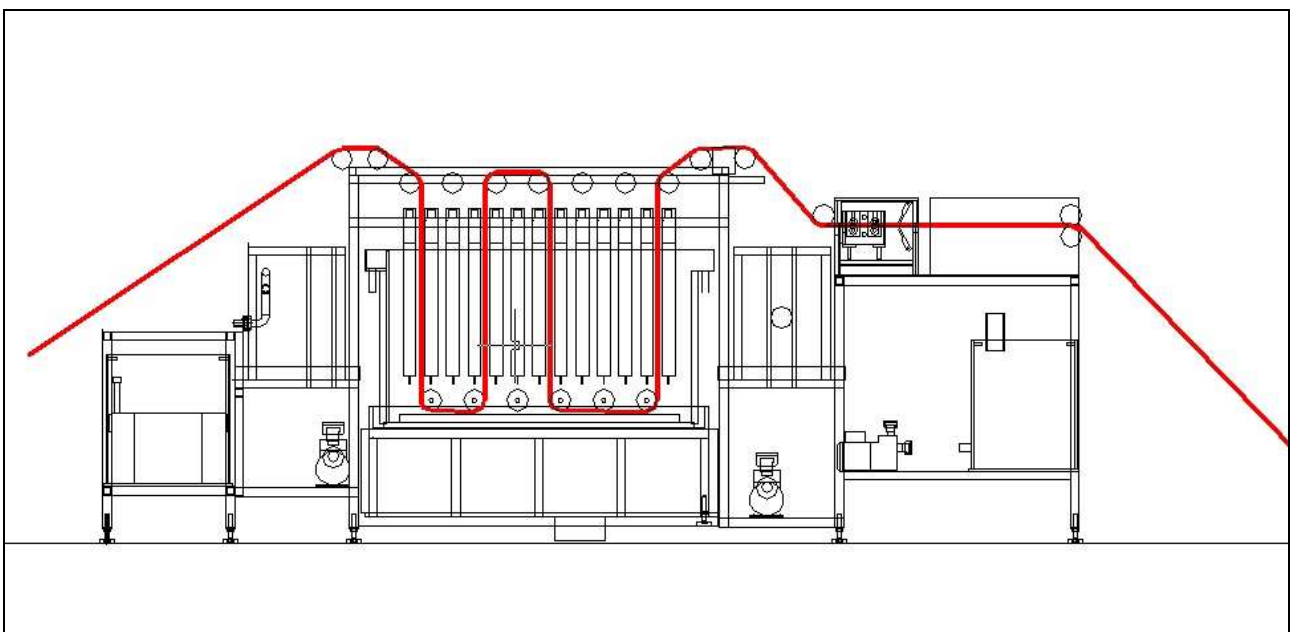


Abb. 26: Geänderte Bandführung im Nachbeschichtungsmodul

Trotz der getroffenen Maßnahmen ist das Gitterband während der Nachbeschichtung am Übergang den Stegen zu Rahmen gebrochen. Abb. 27 zeigt rot umrandet die gebrochene Schwachstelle im Gitterband.

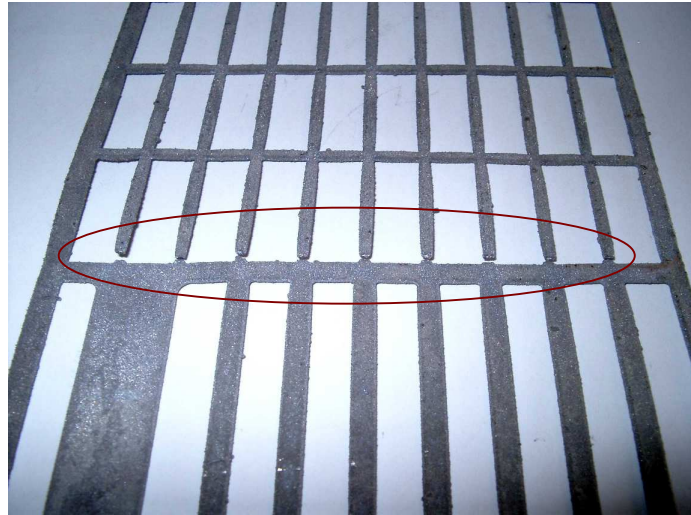


Abb. 27: gebrochenes Gitterband mit der Struktur DSL 16

Die Bandführung in der Nachbeschichtungsanlage wurde so geändert, dass das Gitterband nur noch durch 2 der 12 Beschichtungsstrecken geleitet wurde (Abb. 28). Damit sollte die mechanische Belastung des Gitterbandes nochmals verringert werden.

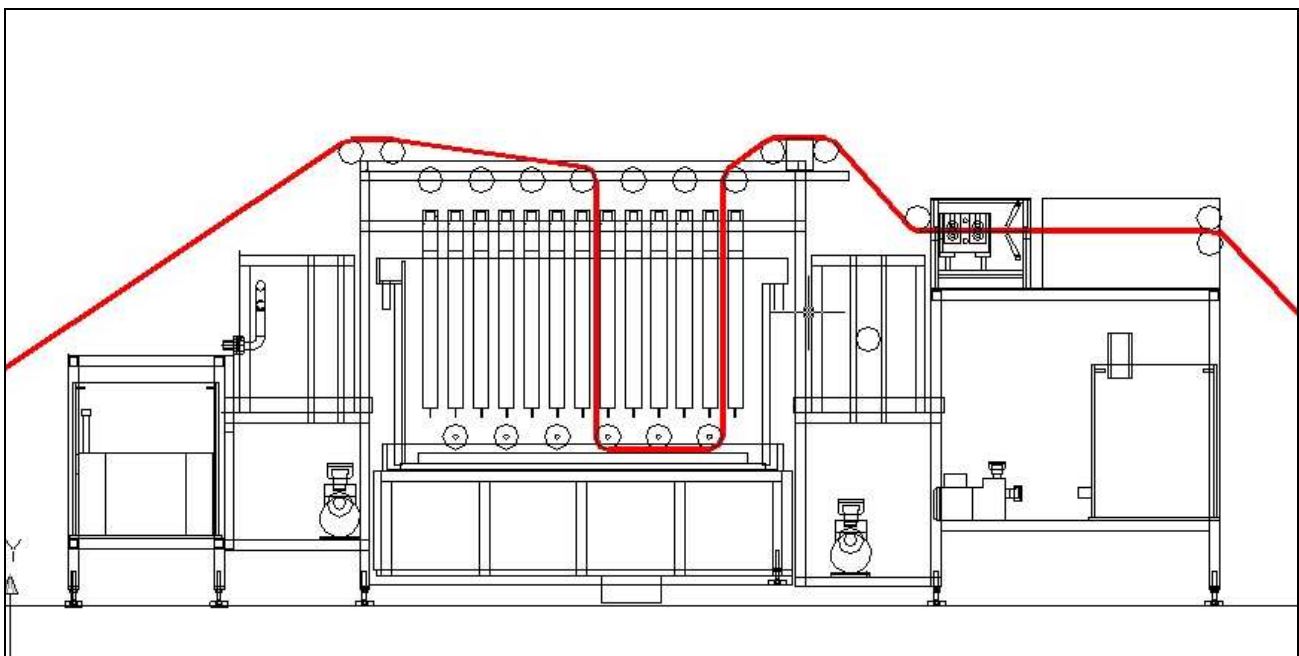


Abb. 28: Geänderte Bandführung (rot) in der Laboranlage

Das Gitterband ist nach der Änderung der Bandführung immer noch gebrochen. Bei der genaueren Untersuchung wurde festgestellt, dass das Gitterband schon vor der

Nachbeschichtung Risse an den späteren Bruchstellen aufweist. Abb. 29 zeigt rot umrandet den Riss in der gehärteten Schicht eines Gittersteges.

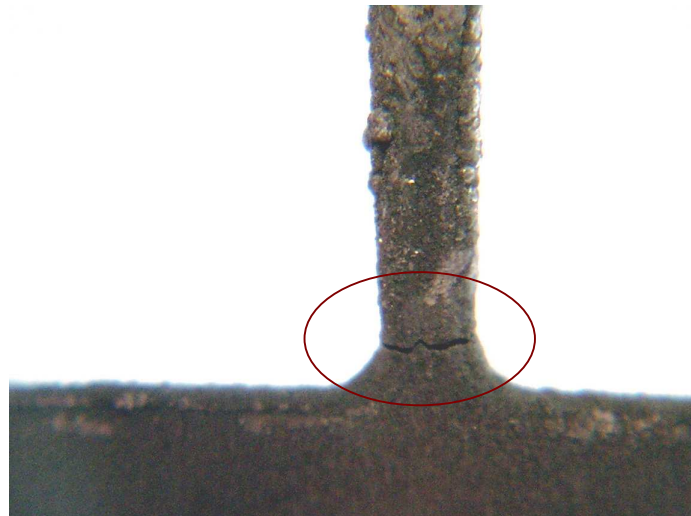


Abb. 29: Riss in der gehärteten Schicht

Das Gitterband ist ausschließlich an einer bestimmten Stelle des Gitters gebrochen (Abb. 30). Eine mögliche Ursache für die auftretenden Brüche ist das Gitterbanddesign.

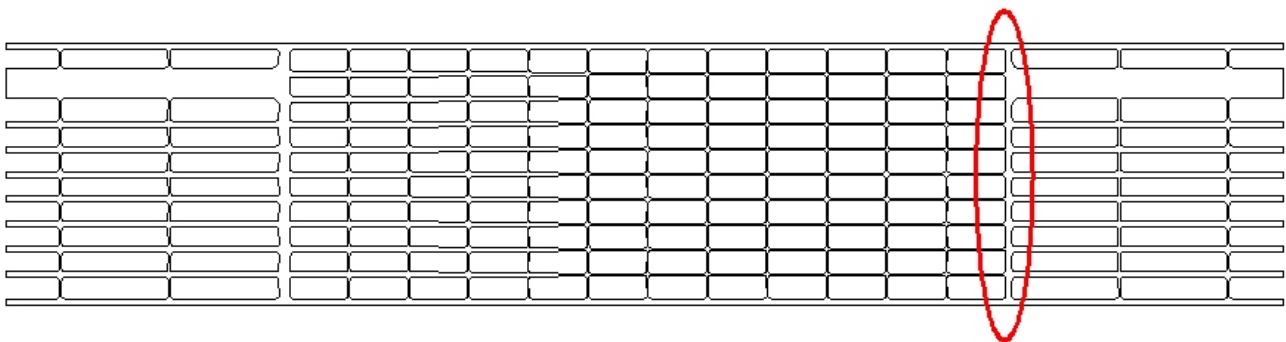


Abb. 30: Bruchstelle im Gitterband DSL 16

Die Produktion wurde abgebrochen und mit neuen Parametern wieder begonnen. Die Eigenschaften der Gitter sind in Tabelle 15 und Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 15: Zusammensetzung gemäß Analyse

Bezeichnung	Legierung	Cu-Gehalt, m%	Sn-Gehalt, m%
Kern	PbCu	0,29	0
1. Schicht	PbSn	0	1,3
2. Schicht	PbCu	0,55	0,29
3. Schicht	PbSn	0	1,75

Tabelle 16: gemessene Schichtdicken, μm

	Gitterstege Messpunkt 3
Kern	200
1. Schicht	204
2. Schicht	225
3. Schicht	246
Gesamtgitter	1550

10.3 Versuchsserie 3

Mit veränderten Parametern und veränderter Bandführung (Abb. 31) wurden neue Testgitter hergestellt (Tabelle 17, Tabelle 18). In mehreren Versuchen wurde die maximale Dicke der gehärteten 2. Schicht ermittelt, mit der das Gitterband noch keine Risse oder Brüche bei der Nachbeschichtung aufwies. Die Dicke der Korrosionsschutzschicht wurde an die Dicke der 2. Schicht angepasst. Die Gesamtdicke des Gitters konnte bei dieser Schichtvariation konstant belassen werden.

Tabelle 17: gewünschte Zusammensetzung

Bezeichnung	Legierung	Cu-Gehalt, m%	Sn-Gehalt, m%
Kern	PbCu	0,2	0
1. Schicht	Pb(Sn)	0	<1,5
2. Schicht	PbCuSn	0,5	0,2
3. Schicht	PbSn	0	1,4 \pm 0,1

Tabelle 18: geplante Schichtdicken, μm

	Fahne	Gitterstege	Kanten
Kern	40-50	200	125
1. Schicht	x	285	x
2. Schicht	x	160 (130-160)	x
3. Schicht	x	230 (230-260)	x
Gesamtgitter	1200	1450 +/- 100	1450 +/- 100

Die Testgitterherstellung beinhaltete folgende Teilschritte:

- Zylinderüberarbeitung
- Produktion von Kern und Schicht 1,
- Einstellung der Elektrolytzusammensetzung für die Härtung und Nachbeschichtung,
- Produktion von Schichten 2 und 3,

- Verpackung der Gitter und Versand.

Das Gitterband wurde in 2 Teilschritten hergestellt: Schritt 1 - Kernherstellung und Schicht 1, Schritt 2 - Härtung (Schicht 2) und Korrosionsschutzschicht (Schicht 3). Die Eigenschaften der Gitter sind in Tabelle 19 und Tabelle 20 zusammengefasst. Das Gewicht des ausgeschnittenen Gitters betrug 178 g.

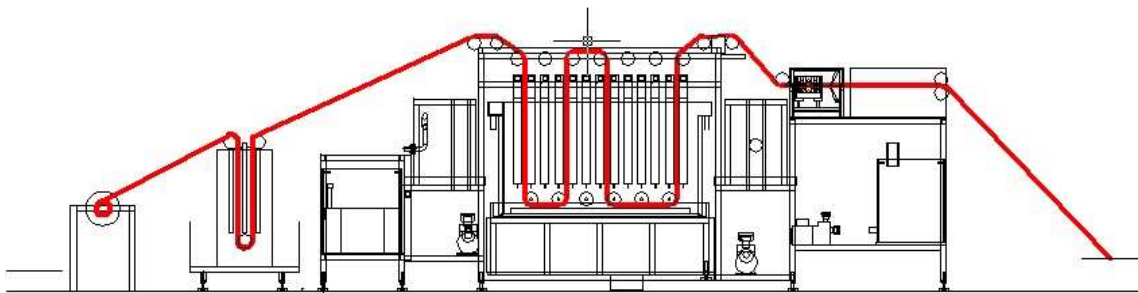


Abb. 31: Bandlauf für die Herstellung von Schicht 2 und Schicht 3

Tabelle 19: Zusammensetzung gemäß Analyse

Bezeichnung	Legierung	Cu-Gehalt, m%	Sn-Gehalt, m%
Kern	PbCu	0,27	0
1. Schicht	Pb(Sn)	0	1,42
2. Schicht	PbCu	0,47	0,30
3. Schicht	PbSn	0	1,49

Tabelle 20: Gemessene Schichtdicken, µm

	Fahne	Gitterstege Messpunkt 3	Kanten
Kern		200	
1. Schicht		291	
2. Schicht		126	
3. Schicht		254	
Gesamtgitter	960	1542	1450

Die Gitter wurden als Endlosband geliefert (Abb. 32). Es war vorgesehen, das Band bei OSB am Stück zu pastieren und danach zu zerschneiden.



Abb. 32: verpacktes Gitterband

10.4 Bearbeitung der Platten, Montage und Prüfung der Batteriemodule

OSB hat Gitter zu Platten weiterverarbeitet und in Zellentests geprüft. Bei der Verarbeitung traten Schwierigkeiten auf. Diese Schwierigkeiten sind mit der zu geringen Festigkeit der Gitter aus der 1. Versuchsserie für die vorhandenen Verarbeitungsvorrichtungen bei OSB zu erklären.



Abb. 33: verformte Gitter im Pastierprozess

Die Verformungen der Gitter (Abb. 33) durch Kräfte beim Pastiervorgang führten zu einer verminderten Pastenhaftung (Abb. 34).



Abb. 34: Gitter mit aktiver Masse nach der Prüfung der Pastenhaftung

Schichtdickenunterschiede innerhalb des Gitters erschwerten die Pastierung. Der dickere Rahmen führte zu stärkerem Zug am Rand, das Gitter wurde verzerrt.



Abb. 35: Gitterstapel

Pastierete Gitter (Platten) wurden mit der bestehenden Löt einrichtung verbunden (Abb. 36). Folgende Eigenschaften erwiesen sich als Hemmnis beim Löten:

- galvanisch bedingte Dickenunterschiede innerhalb der Anschlussfahnen,
- die geringe Dicke (kleiner 3 mm),
- geringe Festigkeit des Gittermaterials.



Abb. 36: Draufsicht auf die Lötteinrichtung

Für die Batteriezellen zum Test wurden als positive Platte zwei pastierte DSL-Gitter zusammengelegt und verbaut. Die Platten wurden im Zyklen-Alterungsversuch getestet und das Ergebnis mit den Testergebnissen einer serienmäßig hergestellten Batterie 6CP200 verglichen. Der Test ergab, dass die Zellen aus DSL-Gittern ca. 60% der Leistung der originalen 6CP200-Batterieleistung erreichten. Gegen Ende des Tests erfolgte jedoch ein Anstieg der Leistung. Der Anstieg konnte nicht erklärt werden und wird auf Fehler im Zusammenhang mit der erschwerten Verarbeitung zurückgeführt.

11 Auswertung der Herstellung von Gittern für Industriebatterien

11.1 Auswertung der Versuchsserie 1

Es wurden metallographische und Korrosionsuntersuchungen an den Testgittern durchgeführt. Abb. 37 und Abb. 38 zeigen eine Aufnahme vom Querschliff eines Gittersteges.

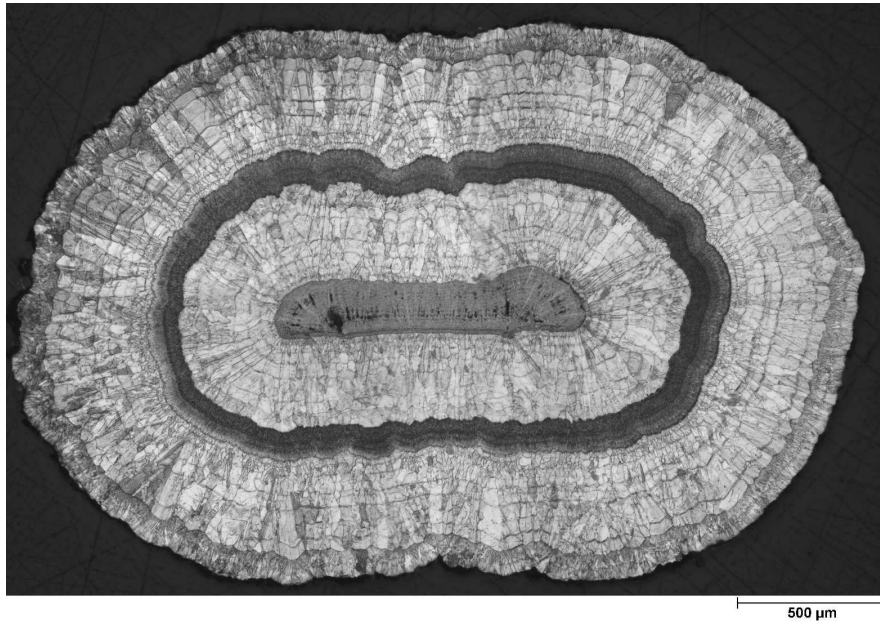


Abb. 37: polierter und geätzter Querschliff eines Steges aus dem Gitter



Abb. 38: polierter Querschliff eines Steges aus dem Gitter

Für den Korrosionstest wurden Gitterproben in zwei Teile zerschnitten. Beide Gitterteile wurden einem Korrosionstest unterzogen. Abb. 39 zeigt die Skizzen der Gitterteile.

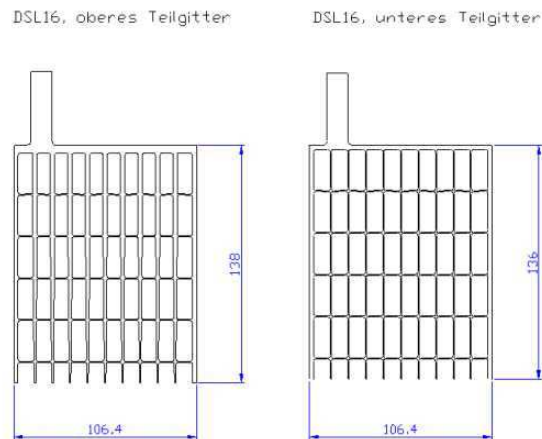


Abb. 39: Teilgitter für den Korrosionstest

In Tabelle 21 sind die Korrosionstestbedingungen aufgeführt. Für die Bewertung der Korrosionseigenschaften wurden Testergebnisse von 3 Gittern verwendet (Tabelle 22, Tabelle 23).

Tabelle 21: Testbedingungen für den Korrosionstest

Schwefelsäure, %	37
Stromdichte, mA/cm ²	6
Temperatur, °C	75
Dauer, Tage	10

Tabelle 22: Ergebnisse vom Korrosionstest des unteren Teils eines Gitters

Gitterbezeichnung	DSL16
Versuch Nr.	K5226 – K5228
Probe Nr.	12270
Masseabtrag, mg/cm ²	84,5
Abtrag, µm	74,5
Mittleres Breitenwachstum, %	0,19
Mittleres Höhenwachstum, %	0,13

Tabelle 23: Ergebnisse vom Korrosionstest des oberen Teils eines Gitters

Gitterbezeichnung	DSL16
Versuch Nr.	K5234 – K5236
Probe Nr.	12270
Masseabtrag, mg/cm ²	99,0
Abtrag, µm	87,3
Mittleres Breitenwachstum, %	0,39
Mittleres Höhenwachstum, %	0,19



Abb. 40: oberes Teilgitter nach dem Korrosionstest

Abb. 40 zeigt eine Aufnahme vom Gitterteil nach dem Korrosionstest. Abb. 41 und Abb. 42 zeigen Aufnahmen des Querschliffs eines Gittersteiges mit Bleioxid nach dem Korrosionstest im polierten und geätzten Zustand.

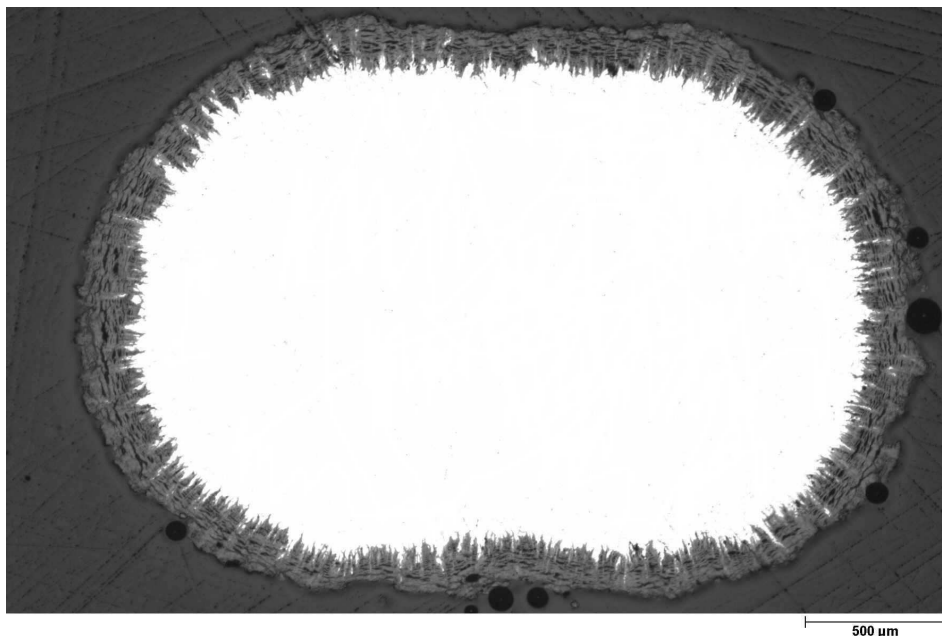


Abb. 41: Polierter Querschliff eines Steges aus dem Gitter nach dem Korrosionstest

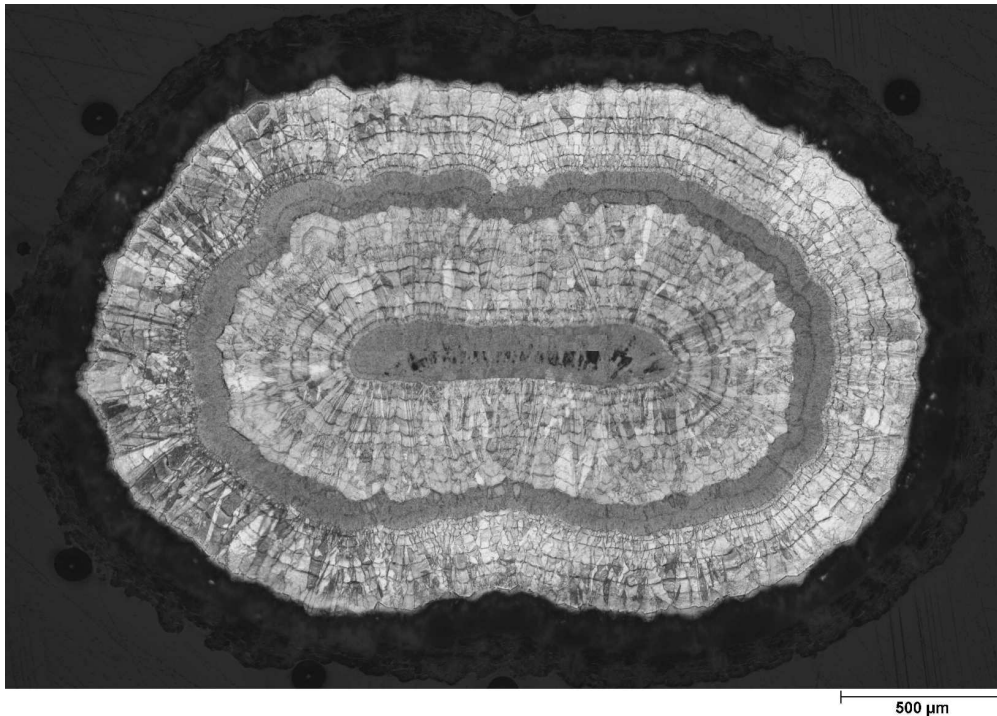


Abb. 42: geätzter Querschliff des Steges aus Bild Abb. 41

Es zeigte sich, dass die gelieferten Gitter bei der Herstellung gedehnt wurden. Abb. 43 zeigt im Vergleich zum Gussgitter (vorn) das um 6 mm höhere DSL-Gitter (hinten). Als Ursache dafür wurde die unzureichende Festigkeit des Gitterbandes bei der Erzeugung der 1. PbSn-Schicht vermutet. Es wurde die Prüfung des Gitters mit dem Schattenriss einer Papiervorlage hinsichtlich der Formtreue als Bestandteil der Qualitätssicherung eingeführt. Die Anpassung der Beschichtungsstrecken und die Erhöhung der Bandfestigkeit für die nächste Versuchsserie sollten Abhilfe schaffen.



Abb. 43: Gussgitter im Vergleich zum DSL-Gitter

Zur Erhöhung der Gitterfestigkeit und damit zur Erleichterung der Weiterverarbeitung wurde für die nächste Versuchsserie vorgesehen, die Dicke der härtenden Pb-Cu-Schicht von vorher 100 auf jetzt 200 Mikrometer anzuheben. Die Dicke der äußeren PbSn-Schicht sollte

von 300 auf 250 Mikrometer abgesenkt werden. Diese Maßnahmen sollten eine erhebliche Steigerung der Biegefestigkeit bringen, ohne das Korrosionsverhalten zu beeinträchtigen.

11.2 Auswertung der Versuchsserie 2

Bei der Produktion des Gitterbandes sind, wie bereits beschrieben, kurz vor Fertigstellung Risse in den Gittern entstanden. Diese Risse führen zum Abbrechen der schmalen Stege vom Rahmen. Die Rissbildung wurde ausschließlich am Übergang von dünnem Steg zum Rahmen beobachtet. Nach dem Bruch des Gitters erfolgte eine Verformung der Stege und des Gitters.

Bei der Herstellung in der Laboranlage wird das Gitterband mehrmals über Walzen geführt und dabei gebogen. Die Herstellung des Gitterbandes erfolgte bisher in 3 Einzelschritten, zwischen denen das Gitterband auf- und abgewickelt wurde. Die Einstellungen und Schichtkonfiguration wurden im Interesse geringster Verformung und maximaler Steifigkeit der Gitter gewählt. Der Übergang von dünnen, im Querschnitt annähernd runden Stegen zu einem flächig ausgebildeten Rahmen in dieser Strukturvariante stellt offensichtlich eine Schwachstelle bei Biegebelastung dicker Gitter dar.

Zur Korrektur der Sollbruchstelle ist eine vergrößerte Abrundung der Fächerecken am unteren Gitterrahmen bei der Zylinderstrukturierung notwendig.

11.3 Auswertung der Versuchsserie 3

Nach Verringerung der Dicke der gehärteten Zwischenschicht konnten die Gitter hergestellt werden. Die Anlagenteile wurden so umgestellt, dass nur ein einmaliges Auf- und Abwickeln zwischen den Beschichtungsmodulen der Laboranlage nötig wurde. Mit einem zusätzlichen Bandantrieb wurden die Zugkräfte auf das Band verringert.

Für die Versuchsserien 2 und 3 kam die Dispersionshärtung mit Bronzeteilchen zum Einsatz. In der Versuchsserie 1 wurde PbCu mit etwas geringerer Härte verwendet. Die geplante Schicht von 225 μm und die damit verbundene Gitterfestigkeit kann jedoch nicht realisiert werden. Mit der angepassten Gitterbandstruktur soll eine höhere Festigkeit der hergestellten Gitter erreicht werden.

12 Versuche mit verbesserter Gittervariante für Industriebatterien

Für eine weitere Versuchsserie war die Erstellung eines neuen Werkzeugs vorgesehen. In das Werkzeugdesign sollten die gewonnenen Ergebnisse und Erfahrungen mit dem Gitterdesign DSL16 einfließen. Der vereinbarte äußere Gitterrahmen wird beibehalten und aus dem Gitterdesign DSL16 übernommen.

Eine Verbesserung der Gittereigenschaften bezüglich Festigkeit und Korrosions-Eigenschaften können mit folgenden Veränderungen erreicht werden:

- Vergrößerung des Rundungsradius der Gitterfächer,
- Veränderung der Fächerabrundung (nicht kreisförmig, evtl. Ellipse oder Klotoide),
- Verringerung der Stegverbreiterungen und dadurch Verringerung der Dicken-Unterschiede,
- modifizierter Schichtaufbau des Materials.

Die genannten Modifikationen sollen sich auf folgende Gittereigenschaften auswirken:

- Verbesserte Schichtdickenverteilung zur Erleichterung der Pastierung,
- Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch verringerte Gefahr der Spaltkorrosion in Fächerecken,
- höhere Festigkeit der Gitterstruktur, Verringerung von mechanischer Beanspruchung im Herstellprozess,
- höhere Festigkeit des Gittermaterials für die Weiterverarbeitung der Gitter durch Verbesserung der Materialhärtung,
- verbesserte Korrosionsbeständigkeit durch Einsatz von mehr als 4 Lamellen in der Außenschicht,
- Einsatz von dünnen zinnreichen Lamellen für gleichmäßigen Korrosionsabtrag,
- verbesserte Pastenhaftung durch günstigere Gestaltung der korrosionsbeständigen Schicht.

Die Umsetzung der Maßnahmen wurde mit dem neuen Gitterdesign DSL23 begonnen. Der vereinbarte äußere Gitterrahmen wurde beibehalten und aus dem Gitterdesign DSL16 übernommen. Das Gitterdesign wurde für die Dicke von 1,5 mm ausgelegt. Die minimale Strukturbreite beträgt 0,5 mm. Eine Skizze des Stegquerschnitts ist in Abb. 44 dargestellt.

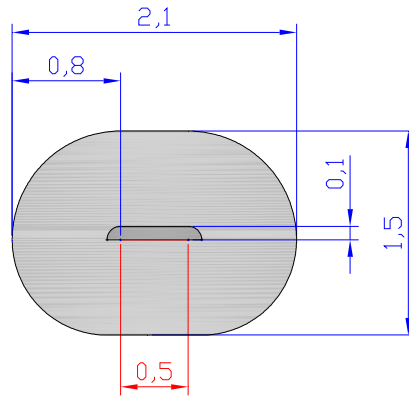


Abb. 44: Querschnitt eines Gittersteiges

Das Design des Gitterbandes berücksichtigt einen zusätzlichen Kontakt gegenüberliegend der vorhandenen Fahne. Die zusätzliche Fahne ist in Abb. 45 nicht eingezeichnet.

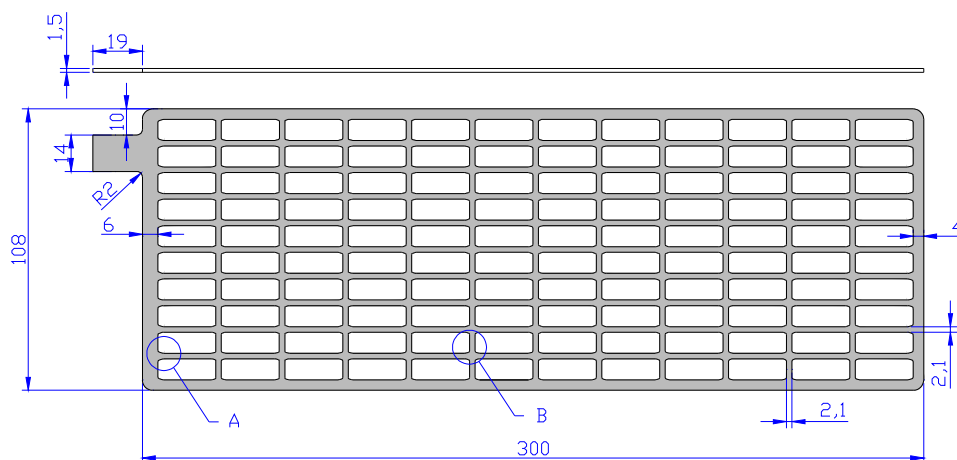


Abb. 45: Gitter mit dem Design DSL 23

In Abb. 46 ist der Übergang der Stege zum Gitterrahmen, Detail A aus Abb. 45, dargestellt.

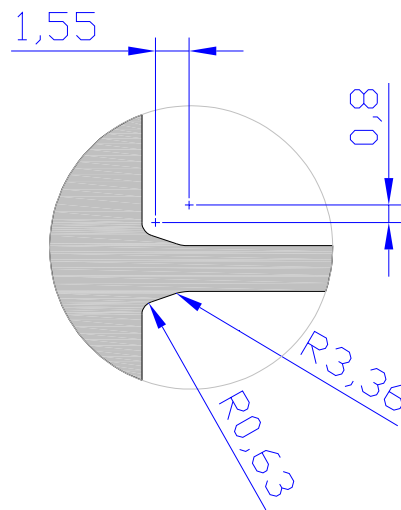


Abb. 46: Übergang der Stege zum Gitterrahmen, Detail A

In Abb. 47 sind die Rundungen der Stege im Gitter, Detail B aus Abb. 45, dargestellt.

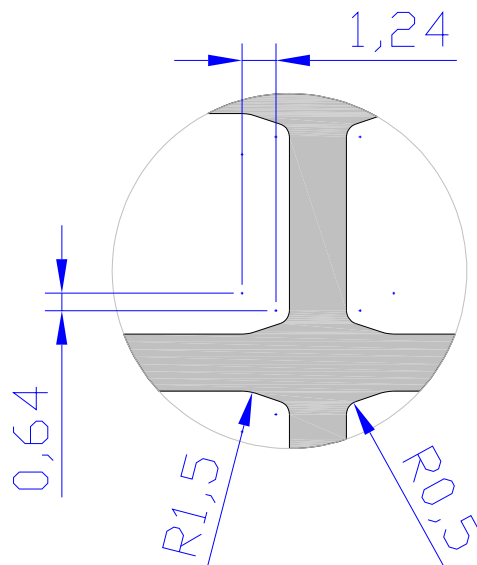


Abb. 47: Rundungen in der Gitterfläche

Unterschiedliche Varianten von Stegübergängen wurden modelliert und die Spannungsverteilung bei Biegebelastung der Stege in Bandrichtung wurde berechnet. Als Verbesserungskriterium wurde eine gleichmäßige Spannungsverteilung bei geringstem Volumen bzw. geringstem Gewicht verwendet. Das beste Ergebnis, eine Kombination aus einer Schräge und zwei Rundungen, wurde für das vorliegende Gitterdesign verwendet.

Das Design des Gitterbandes wurde für die Strukturierung eines nahtlosen Zylinderwerkzeugs zur Verwendung in der vorhandenen Laboranlage angepasst (Abb. 48).

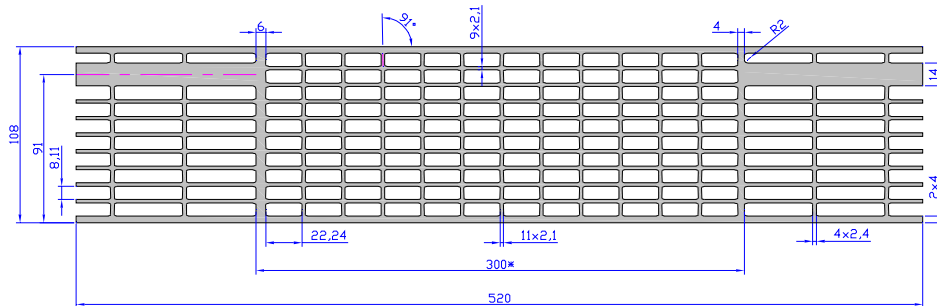


Abb. 48: Gitterband mit dem neuen Design DSL 23

Es wurden Gitterbänder in 2 Teilschritten hergestellt:

- Schritt 1: Kernherstellung, Schicht 1 und Schicht 2 (Härtung),
- Schritt 2: Schicht 3 (Korrosionsschutzschicht).

Für das problemlose Führen des Gitterbandes durch die Mäanderanlage während der Beschichtung, sollte die Biegefestigkeit nicht zu gering sein. Für eine Einschätzung dieser Eigenschaft wurde ein Biegetest durchgeführt. Das Ziel des Biegetests ist die Einstellung der maximalen Festigkeit von Gitterbändern für die Nachbeschichtung in einer Mäanderanlage. Durch das Biegen um eine Rolle mit dem gleichen Radius wie bei der Umlenkung des Gitterbandes über die Walzen im Mäandermodul kann die Festigkeit der Gitterstruktur bewertet werden (Abb. 49).

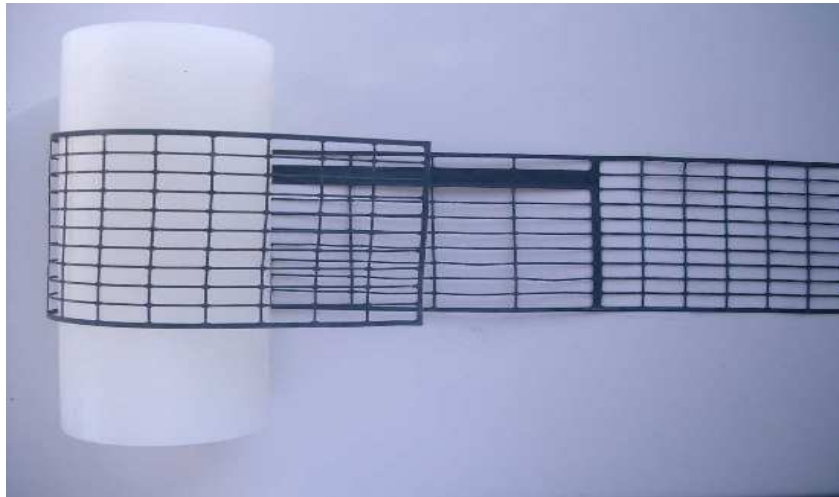


Abb. 49: Darstellung des Wicklungsvorganges bei dem Biegetest um eine Rolle

Es wird eine Probe von 1,5 m des Gitterbandes aus der Produktion entnommen. Das Gitterband wird auf Brüche kontrolliert. Anschließend wird das Gitterband über eine Rolle mit einem Durchmesser von 100 mm gebogen, das Band gedreht und in die entsprechend andere Richtung nochmals über die Rolle gebogen. Die Anzahl der Biegungen entspricht der Anzahl der Umlenkungen im Beschichtungsmodul. Nach jedem Biegevorgang wird die Anzahl der Brüche geprüft, gezählt und dokumentiert.

Die zunächst verwendeten 6 Beschichtungsstrecken im Mäandermodul haben sich im Laufe der Testgitterherstellung als eine zu große mechanische Belastung für das Gitterband herausgestellt. Die Härtung des Gitterbandes erhöht die Sprödigkeit und führt daraufhin zu einer größeren Wahrscheinlichkeit des Brechens einzelner Gitterstege oder des Zerreißens des Gitterbandes während der Führung durch das Mäandermodul. Zur Minimierung der Belastung wurde die Anzahl der Beschichtungsstrecken von 6 auf 4 reduziert.

Die Verringerung der Beschichtungsstrecken ist verknüpft mit der Verringerung der herstellbaren Lamellen in der korrosionsbeständigen Außenschicht. Die Abscheidung von Schichten mit den geforderten gefügebedingten Korrosionseigenschaften ist daher mit Schwierigkeiten verbunden. Die Erzeugung des geeigneten Gefüges soll mit einer entsprechend justierten Blendenkonfiguration in der Mäanderanlage ermöglicht werden. Die Untersuchungen zur Erkundung des Zusammenhangs zwischen den Anlagenparametern mit 4 Beschichtungsstrecken und der Korrosionsbeständigkeit der erzeugten Gitter sind in Arbeit und werden fortgesetzt.

13 Nachbeschichtung von Concast-Gittern

In einer gemeinsamen Entwicklung der Firma Deutsche Exide GmbH (Exide) mit DSL Dresden wurden „Concast“-Gitter, die mit einem kontinuierlichen Gießverfahren in Bandform hergestellt werden, bei DSL nachbeschichtet. Die nachbeschichteten Gitter wurden bei Exide pastiert und getestet. Die Ergebnisse der durchgeführten Tests mit den nachbeschichteten Concast-Gittern waren unbefriedigend und können einerseits auf Stegbrüche (Abb. 50) und andererseits auf Gussreste (Grate, Abb. 51) der gelieferten Ausgangsgitter zurückgeführt werden.



Abb. 50: Beispiel eines Stegbruchs im Concast-Ausgangsmaterial für die Nachbeschichtung

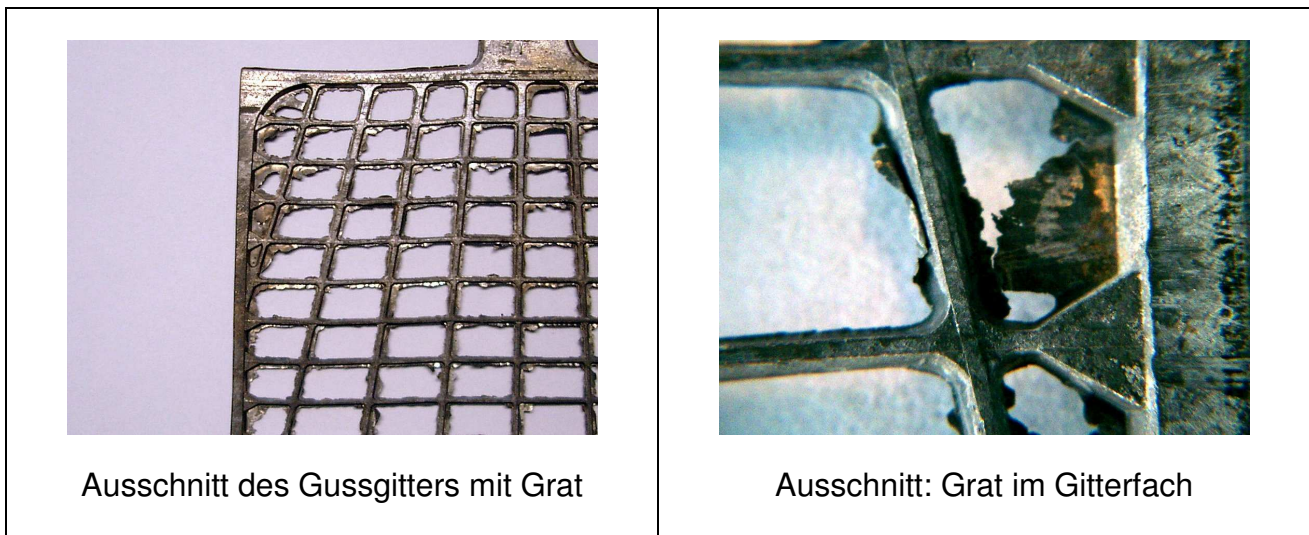


Abb. 51: Concast-Gitter, Ausgangsmaterial für die Nachbeschichtung

Die Nachbeschichtung von Concast-Gittern gestaltete sich aufgrund der Grate als schwierig. An den Gefügegrenzen der PbSn-Nachbeschichtung, die durch das Zusammenwachsen der Beschichtung auf umgebogenen Gratresten mit der Beschichtung

der Gitterstege entstehen, findet bevorzugt ein Korrosionsangriff statt. Siehe dazu nachfolgende Abb. 52.

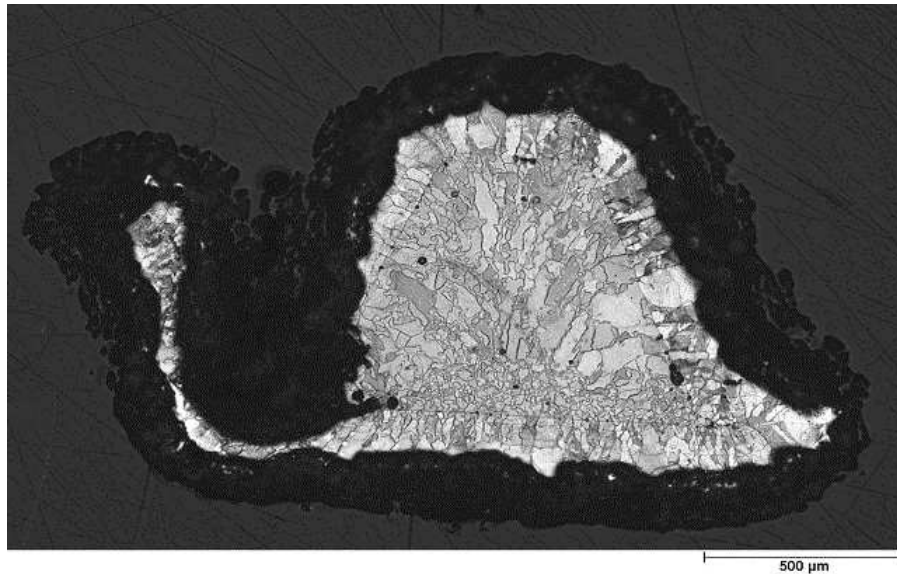


Abb. 52: nachbeschichtetes Concast-Gitter mit umgebogenem Gratrest nach dem Korrosionstest

Besteht kein Grat, so ist die Nachbeschichtung durch das DSL-Verfahren ausreichend korrosionsbeständig. Abb. 53 zeigt die Aufnahme eines geätzten Querschliffs eines Steges ohne Grat nach dem Korrosionstest.

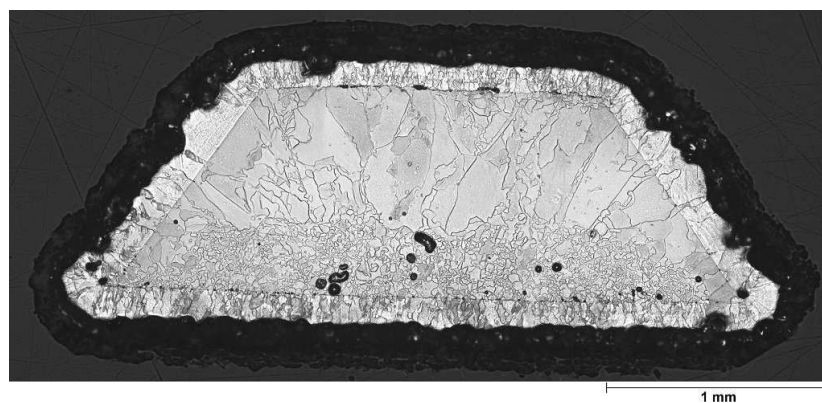


Abb. 53: oberer Rahmen eines nachbeschichteten Concast-Gitters ohne Gratreste nach dem Korrosionstest

Die Materialfehler und Stegbrüche im Gussgitter können durch verbesserte Einstellung der Gusslegierung vermieden werden. Die Beseitigung von Graten und anderen Gussresten soll durch ein geeignetes Verfahren vor der Nachbeschichtung erfolgen. Als Vorbehandlung



ist das elektrochemische Entgraten der Gussgitter vorgesehen. Die Entwicklungsarbeiten zum Entgraten der Concast-Gitter werden bei DSL fortgesetzt.

14 Elektrolytisches Recycling von Bleischrott

Auf Anregung der Kooperationspartner wurden weitere Sorten von Schrott und Produktionsabfällen sowie Rohblei im Hinblick auf ihre Verwendung als Ausgangsmaterial für die galvanische Gitterherstellung untersucht.

14.1 Krätze als Anodenmaterial

Untersucht wurde die Einsatzfähigkeit von Krätze als Anodenmaterial bei der elektrochemischen Abscheidung von Bleilegerungen. Als ein Abfallprodukt bei der Bleiverarbeitung entsteht in den Schmelzöfen Krätze aus Blei und Bleioxid mit Legierungsanteilen. Untersuchungsproben von Krätze wurden von der Fa. Deutsche Exide zur Verfügung gestellt. Abb. 54 zeigt die Probe vor und Abb. 55 nach dem Einsatz als Anodenmaterial.



Abb. 54: Krätze vor dem Einsatz als Anodenmaterial



Abb. 55: Krätze nach dem Einsatz als Anodenmaterial

Das Berechnungsergebnis für die anodische Stromausbeute zeigt, dass sich Krätze sowohl elektrolytisch als auch chemisch sehr gut in MSA-Elektrolyt löst. Durch die gute Löslichkeit kam es bis zum Ende der Abscheidung sogar zu einer deutlichen Überhöhung des Bleigehaltes, so dass zur Absenkung nichtlösliche Anoden in weiteren Versuchen verwendet werden mussten. An den nichtlöslichen Anoden kam es zur Bildung von PbO_2 . Rechnet man den im PbO_2 vorliegenden Bleianteil dem insgesamt abgeschiedenen Blei zu und bezieht alle ermittelten Massen nur auf Blei, so ergibt sich eine Masseverteilung von ca. 93% des aufgelösten Anodenmaterials für die Abscheidung, ca. 5% für den Elektrolyten; bis 2% gehen in den Schlammanteil über. Bereits nach der ersten

Abscheidung der Versuchsreihe fällt eine milchige Elektrolyttrübung auf, die auf die Anwesenheit von unlöslichem Sn(IV) im Elektrolyten schließen lässt.

Die Zunahme von Sn(IV) im Elektrolyten könnte durch das Anodenmaterial verursacht worden sein. Eventuell handelt es sich bei dem Anteil von 0,4 m% Zinn in der Krätze nicht nur um metallisch vorliegendes Zinn, sondern eben auch um bereits oxidiertes Sn(IV). Die Anwesenheit von schwer löslichem Sn(IV) in der Krätze wird durch Untersuchungen mittels AAS bestätigt.

Tabelle 24: Gegenüberstellung der Raffinationswirkung für Krätze als Anodenmaterial

Element	Gehalt im Anodenmaterial [ppm]	Gehalt in der abgeschiedenen Probe [ppm]	Materialspezifikation für positive Gussgitter, Maximalgehalte ¹⁾ [ppm]
Ag		0	25
Al		0	10
As		2	10
Bi		5	150
Ca		4	700-900
Cd		0	5
Cu	50	26	120-130
Fe		2	10
Ni		2	2
Sb	< 250	2	10
Sn	4000	110	1700-3900
Te		1	2
Zn		3	10

¹⁾ Spezifikation der Zusammensetzung positiver PbCa- Gitter aus dem Fallguss bei Fa. Deutsche Exide

Die unter Einsatz von Krätze hergestellten Abscheidungen unterschreiten die Grenzwerte der Materialspezifikation für positive PbCa-Gussgitter von Deutsche Exide (Tabelle 24). Die Erhöhung von geforderten Legierungsbestandteilen kann bei der galvanischen Bleiabscheidung durch Zudosieren, z.B. von Kupfer und Zinn, erreicht werden.

14.2 Stanzabfall als Anodenmaterial

Als Anodenmaterial sind Stanzabfälle der Fa. Moll untersucht worden. Es handelte sich dabei um PbSnCa-Schrott in Form flacher Plättchen. Dieser Abfall entsteht als Stanzabschnitt aus dem Fahnenbereich bei der Streckmetallherstellung. Abb. 56 zeigt Probestücke vor und Abb. 55 nach dem Einsatz als Anodenmaterial. Sowohl die Zusammensetzung des eingesetzten Anodenmaterials, als auch die drei letzten abgeschiedenen Folien dieser Versuchsreihe wurden extern von der Fa. Exide mittels

Funkenspektroskopie analysiert. Eine Gegenüberstellung der Analyseergebnisse befindet sich in Tabelle 25. Bei den Elementen Bi und Sn wurden in den drei letzten Abscheidungen der Versuchsreihe ansteigende Masseanteile ermittelt.

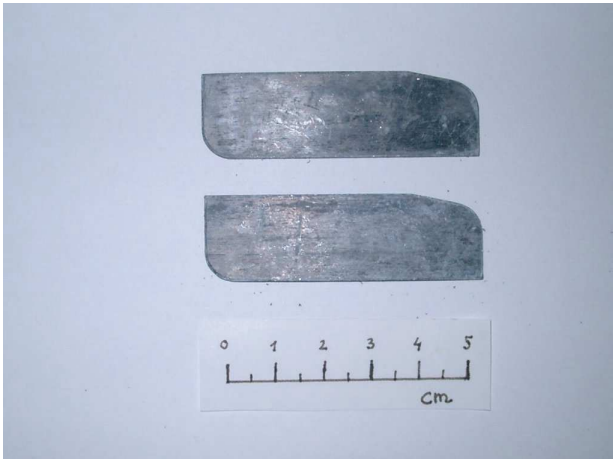


Abb. 56: Stanzabfall vor Einsatz als Anodenmaterial



Abb. 57: Stanzabfall nach Einsatz als Anodenmaterial

Für die Bewertung des Übergangs von Sn und Bi in die Abscheidung sind Versuche in großtechnischem Maßstab aussagekräftig. Diese Versuche sind mit der geplanten Demonstratoranlage vorgesehen. Die Elemente As, Fe, Ni, Sb und Zn, die in Anteilen von 2 bis 4 ppm im Anodenmaterial vorliegen, gehen nahezu vollständig in die abgeschiedenen Folien über. Für die Elemente Al, Ca und Ag ist ein deutlicher Reinigungseffekt feststellbar. Al geht nicht in die Abscheidung über.

Tabelle 25: Gegenüberstellung der Analyseergebnisse für Stanzabfall als Anodenmaterial

Element	Gehalt im Stanzabfall, in ppm	Gehalt in der Abscheidung, in ppm	Spezifikation von Moll für Feinblei, in ppm
Ag	26	5	10
Al	111	0 (≤ 1)	keine Angabe
As	4	3	1
Bi	140	39, 46, 56	100
Ca	880	3	keine Angabe
Cd	0 ($\leq 0,1$)	0 ($\leq 0,1$)	10
Cu	9	9	10
Fe	2	1 bis 2	10
Ni	2	2	1
Sb	4	3	5
Sn	2200	74, 78, 89	10
Te	0 (≤ 1)	0 (≤ 1)	0,5
Zn	3	3	10

Im ersten Versuch dieser Versuchsreihe ist weniger Anodenmaterial aufgelöst als abgeschieden worden. Da es sich hierbei um die erste Abscheidung handelt, werden die Ergebnisse mit dem Hinweis auf eine notwendige Anlaufzeit des Prozesses (eventuell durch Abtrag der Oxid- oder Fettfilmrückstände auf dem Schrott), in der Masseverteilung nicht berücksichtigt. Damit ergibt sich eine Verteilung von 90% des aufgelösten Anodenmaterials durchschnittlich für die Abscheidung, bis 10% für den Elektrolyt und bis 2% für den Schlamm.

Die errechnete Stromausbeute von mehr als 100%, die nicht ausschließlich die elektrochemische, sondern auch die chemische Auflösung mit einbezieht, zeigt deutlich die gute chemische Löslichkeit des PbSnCa- Schrottes. Anhand der Abb. 56 und Abb. 57 wird die gute Löslichkeit des Schrottes ebenfalls deutlich.

Der Vergleich der Analyse der Abscheidung mit der Spezifikation von Fa. Moll für Feinblei zeigt, dass die Abscheidung praktisch alle Grenzwerte einhält und nur zwei sehr geringfügig überschreitet (As, Ni). Sn bleibt in diesem Vergleich außer Betracht, weil es als Legierungselement vorlag und bei der Abscheidung zur Gitterherstellung in der Außenschicht vorteilhaft zur Rohstoffeinsparung beiträgt.

14.3 Rohblei aus Aktivmasse als Anodenmaterial

Die Einsatzfähigkeit von Rohblei als Anodenmaterial bei der elektrochemischen Abscheidung von Bleilegierungen zur direkten Gitterherstellung sollte untersucht werden, um festzustellen, ob der pyrometallurgische, mit CO₂-Emission verbundene Raffinationsprozeß umgangen werden kann. Als Anodenmaterial wurde Rohblei aus eingeschmolzener Platten-Aktivmasse verwendet. Lieferant war die Fa. OSB. Das Anodenmaterial lag in Form von 1,5 cm starken Scheiben vor und konnte gut in die Anodenkörbe des Versuchsaufbaus eingebracht werden. Abb. 58 zeigt die Probe vor und Abb. 59 nach dem Einsatz als Anodenmaterial.

Insbesondere wurden die Raffinationswirkung und der Massenumsatz bestimmt. Die errechnete anodische Stromausbeute liegt durch zusätzliche chemische Auflösung über 100%. Das Anodenmaterial löst sich also ausreichend gut.



Abb. 58: Rohblei vor Einsatz als Anodenmaterial



Abb. 59: Rohblei nach Einsatz als Anodenmaterial

Während der anodischen Auflösung bleiben Reste des Materials als Schlammmantel um das Anodenmaterial zurück. Nach vollständiger Trocknung des Anodenmaterials am Ende der Versuchsreihe zerfällt dieser Mantel zu Pulver. Bei technischem Einsatz von Rohblei als Anodenmaterial müssen deshalb für das Absetzen bzw. Abfiltrieren des Schlammes entsprechende Vorkehrungen getroffen werden. Ein Testmodul zum Absetzen und Trennen von Elektrolytverunreinigungen ist, wie oben beschrieben, bereits im Versuchsstadium in Betrieb.

Aus dem chemischen Verhalten von Antimon und Zinn lässt sich ableiten, dass der Schlamm zu über 80% aus einem dispersen Gemenge von Antimonmetall und Zinnoxid besteht. Der Schlamm kann als Wertstoff unmittelbar verhüttet werden.

Aus dem Massenumsatz ergibt sich, dass 97,7% des insgesamt aufgelösten Anodenmaterials unmittelbar für die Abscheidung zur Verfügung stehen. Sowohl die direkte Bleiabscheidung, als auch der im Elektrolyten gelöste Bleianteil können im DSL-Verfahren unmittelbar zu Gitterherstellung umgesetzt werden. Aus der Auflösung des gelösten Rohbleis können 99,5% des darin enthaltenen Bleis direkt zur Gitterherstellung dienen.

Tabelle 26: Analysenwerte für Rohblei aus Aktivmasse als Anodenmaterial

Element	Gehalt im Rohblei, [ppm]	Gehalt in der Abscheidung, [ppm]	Spezifikation des maximalen Gehalts für Gitterlegierungen ¹⁾ , [ppm]
Ag	18,7	0	25
Al	1	0	150 – 300
As	486	3	10
Bi	103	0	250
Ca	1	3	600 – 800
Cd	8,5	0	-
Cu	394	5	30
Fe	1	1	10
Ni	3,5	2	10
Sb	11320	5 - 26	10
Sn	6800	335 - 550	19000-21000
Te	0 (≤ 1)	1	4
Zn	2	3	10

¹⁾ laut Materialvorschrift eines Industriebatterieherstellers

Der Raffinationseffekt der chemischen und elektrochemischen Auflösung und Abscheidung führt bei allen Verunreinigungselementen zu hohen Abreicherungsraten, so dass die Verunreinigungsgehalte einer typischen Spezifikation für Gitterlegierungen bis auf den Antimon Gehalt eingehalten werden. Für Sb wurde ein Messwert von 22 ppm ermittelt, während die Spezifikation <10 ppm lautet. Diese einzige, geringfügige Abweichung steht aber der Verwendung von Rohblei als Einsatzmaterial für die direkte Gitterherstellung nicht entgegen. Rohblei kann z.B. nur für die Innenschichten eines nach dem DSL-Verfahren hergestellten Gitters oder in einer dem erforderlichen Verdünnungsverhältnis entsprechenden Mischung mit reinem Material als Einsatzstoff verwendet werden. Auf jeden Fall lässt sich der Kontakt einer Legierung mit ≥ 10 ppm Sb zur Batteriesäure durch diese Maßnahmen vermeiden.

14.4 Rohblei aus festen Batterieteilen als Anodenmaterial

Als Anodenmaterial wurde Rohblei aus eingeschmolzenen festen Batterieteilen verwendet. Lieferant war die Fa. OSB. Das Anodenmaterial lag in Form von 1,5 cm starken Scheiben vor und konnte gut in die Anodenkörbe des Versuchsaufbaus eingebracht werden. Abb. 60 zeigt die Probe vor und Abb. 61 nach dem Einsatz als Anodenmaterial.



Abb. 60: Rohblei vor Einsatz als Anodenmaterial



Abb. 61: Rohblei nach Einsatz als Anodenmaterial

Die errechnete anodische Stromausbeute liegt durch zusätzliche chemische Auflösung über 100%..

Aus der Auflösung des Einsatzmaterials können 97% des gelösten Rohbleis bzw. 100% des darin enthaltenen Bleis direkt zur Gitterherstellung als Schichtverbundwerkstoff mit dem galvanischen Verfahren dienen.

Der Raffinationseffekt der chemischen und elektrochemischen Auflösung und Abscheidung führt bei allen Verunreinigungselementen zu hohen Abreicherungsraten, so dass die Verunreinigungsgehalte einer typischen Spezifikation für Gitterlegierungen bis auf den Antimongehalt eingehalten werden. Die Elemente Ag, Al, Bi und Cd werden nicht in die Abscheidung eingebaut. Für die Elemente As, Cu, Sb und Sn ergibt sich ein hoher Raffinationseffekt beim Übergang in die Abscheidung und in den Elektrolyten. Für Sb wurde ein maximaler Messwert von 115 ppm ermittelt, während die Spezifikation <10 ppm lautet. Diese Abweichung steht aber der Verwendung von Rohblei als Einsatzmaterial für die direkte Gitterherstellung nicht entgegen. Rohblei kann für die Innenschichten eines nach dem DSL-Verfahren hergestellten Gitters verwendet werden.

Tabelle 27: Gegenüberstellung der Analysenwerte

Element	Gehalt im Rohblei, [ppm]	Gehalt in der Abscheidung, [ppm]	Spezifikation des max. Gehalts für Gitterlegierungen ¹⁾ [ppm]
Ag	41	0	25
Al	1	0	150 – 300
As	761	2	10
Bi	147	0	250
Ca	1	3	600 – 800
Cd	3	0	-
Cu	105	5	30
Fe	3	2	10
Ni	4	2	10
Sb	28520	29 – 115	10
Sn	1049	12	19000 – 21000
Te	<1	<1	4
Zn	2	3	10

¹⁾ laut Materialvorschrift eines Industriebatterieherstellers

14.5 Anodische Auflösung von Blei- Messingschrott

Als Anodenmaterial wurden verbleite Messingpole für Industriebatterien sowie Lotreste untersucht (Abb. 62). Der Lieferant für die zur Verfügung gestellte Schrottsorte war die Fa. Oerlikon.



Abb. 62: Polblei als Anodenmaterial

Die Untersuchung ergab, dass es zu einer deutlichen Selektion zugunsten von Blei im Auflöseverhalten gekommen ist. Dabei ist kein wesentlicher Übergang von Kupfer in den

Elektrolyten oder in die Abscheidung zu beobachten. Primär wird der Überschuss an Blei im Anodenmaterial wie gewünscht aufgelöst und abgeschieden. Denkbar wäre eine Verwendung dieser Schrottart für die Herstellung kernnaher Schichten im DSL- Verfahren.

14.6 Auswertung von Schlammanalysen

Für die Erstellung einer genauen Bilanz der Raffinationswirkung und des Verbleibs verschiedener Elemente (insbesondere Ag, Cu, Sn, Sb und Pb) in den Versuchsreihen zur anodischen Auflösung unterschiedlicher Schrottsorten ist die Dokumentation der Zusammensetzungen aller am Prozess beteiligten Komponenten nötig. Die Zusammensetzung der Anodenmaterialien und der Abscheidungen wurden mittels Funkenspektroskopie ermittelt. Eine Elektrolytanalyse wurde bei DSL für die Elemente Pb, Cu und Sn durchgeführt. Schlammproben der Versuchsreihen mit Rohblei aus Paste, Rohblei aus metallischem Batterieschrott und Lotstangen als Anodenmaterial wurden durch die Fa. Berzelius analysiert. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abb. 63 und Tabelle 28 dargestellt.

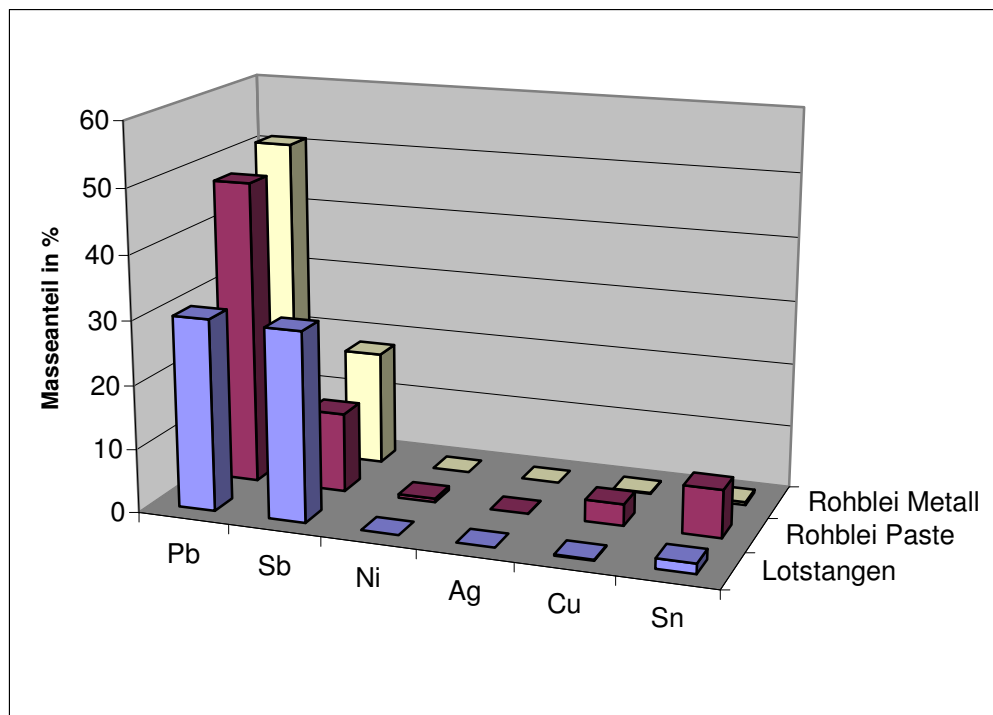


Abb. 63: Massenverteilung einiger Elemente in den untersuchten Schlammproben

Tabelle 28: Masseanteil in % der Bestandteile von Schlammproben aus den Löseversuchen mit unterschiedlichem Anodenmaterial

untersuchte Bestandteile	Anodenmaterial		
	Rohblei aus aktiver Masse	Rohblei Metall	Lotstangen
Ag	0,022	0,024	0,03
Al ₂ O ₃	0,183	0,025	0,22
As	0,706	0,482	0,351
Bi	0,176	0,096	0,066
CaO	0,025	0,025	0,025
Cd	0,105	0,0005	0,0005
Cr	0,025	0,025	0,025
Cu	3,39	0,13	0,161
FeO	0,025	0,025	0,025
Hg	0,0001	0,0001	0,0005
MgO	0,025	0,025	0,025
Pb	47,7	51	30,13
S	6,95	6,22	7,84
Sb	12,5	18,04	29,69
Se	0,024	0,05	0,011
SiO ₂	0,05	0,05	0,05
Te	0,012	0,008	0,0025
Ti	0,002	0,0005	0,001
Zn	0,025	0,025	0,025
V	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Mn	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ni	0,6	< 0,1	< 0,1
Sn	7,5	0,5	1,6
BaO	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Summe	80,0451	76,7511	70,2785

Die Auswertung der Analysedaten zeigte, dass bei Rohblei 92% bis 94% des aufgelösten Bleis in die Abscheidung übergehen, 3% bis 5% verbleiben im Elektrolyten und 3% im Schlamm. Bei den Lotstangen erhält man 89% für die Abscheidung, 4% für den Elektrolyten und 7% für den Schlamm. Zinn geht zu maximal 10% in die Abscheidung über. Antimon geht nur im ppm -Bereich in die Abscheidung über.

15 Fazit

Das Recycling von Schrott, von Paste gebrauchter Batterien und von Rohblei ist technisch möglich. Im verwendeten System führt die Verwendung der bisher untersuchten Materialien zu metallischen Niederschlägen, die vollständig mit dem DSL-Verfahren zu neuen Schichtverbund-Batteriegittern verarbeitet werden können.

Die ökologische und wirtschaftliche Bewertung zeigt den deutlichen Vorteil der Anwendung von Schrott bei der galvanischen Herstellung von Bleigittern und begründet die Motivation zur Einführung des Verfahrens in die Praxis der Batterieherstellung [3][5][6].

Die gewonnenen Erfahrungen mit der halbtechnischen Laboranlage und die erhaltenen Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten in Phase 2 erweisen sich als geeignete Grundlage für:

1. die erfolgreiche Durchführung der weiteren im Projekt geplanten und in vollem Umfang notwendigen Arbeiten,
2. das Erreichen des Projektziels - Umsetzung der Ergebnisse in eine Demonstratoranlage und Bewertung damit hergestellter Batteriegitter durch die Anwender,
3. den grundsätzlichen Erfolg des Gesamtprojekts.

16 Literatur

- [1] Warlimont, Hofmann: *Umweltentlastende Kombination von Schrottrückgewinnung und Gitterproduktion für Batterien, Erforschung der galvanotechnischen Grundlagen*. Zwischenbericht über die Ergebnisse der Projektphase 2 , gefördert unter dem Aktenzeichen 24122-22 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, 30.6.2008.
- [2] Warlimont, Hofmann: *Lead Recycling and Battery Grid Making in a Single Emission-free Process*. R'07 World Congress, Recovery of Materials and Energy for Resource Efficiency, Davos, Switzerland, September 3 – 5, 2007.
- [3] Warlimont, Hofmann: *Batteriegitter-Herstellung und Blei-Recycling in einem einzigen, umweltschonenden Verfahren*. Erweiterte Fassung eines Vortrags beim R'07 World Congress: Recovery of Materials and Energy for Resource Efficiency, September 2007.
- [4] Warlimont, Hofmann: *Cutting Lead Cost by Using Scrap for Grid Making*. 7TH International Conference on Lead-Acid Batteries LABAT'2008, Varna, Bulgaria, 9-12 June 2008.
- [5] Warlimont, Hofmann: *Lowering Grid Cost for Lead-Acid Batteries by Combining Grid Electroforming and Scrap Recycling*. Erweiterte Fassung eines Vortrags bei der 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON LEAD-ACID BATTERIES LABAT'2008, Juni 2008.
- [6] Warlimont, Hofmann: *Grid Making by Electroforming Combined with Recycling*. www.dsl-dresden.de, 2007.
- [7] VDI-Richtlinie: *Emissionsverminderung. Anlagen zur Herstellung von Blei und Bleilegierungen*. VDI 2597, Juli 2004, VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 2, Beuth Verlag 2004.
- [8] *Offenlegungsschrift: De 4344387 A1*.

- [9] Warlimont: *Bilanzierung der Umweltentlastung*. Förderantrag an die DBU, „Umweltentlastende Kombination von Schrottrückgewinnung und Gitterproduktion für Batterien“, Projektphase 2, 2007

- [10] Technischer Bericht 156/08: *Korrosionstest mit Testgittern aus Stanzabfällen*, DSL Dresden

- [11] Persönliche Information, Herr Diermeier, Firma Banner.